

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Desenvolvimento de multifilamentos a partir de compósitos poliméricos com efeito de regulação térmica

Tese de Mestrado

de

Andreia Sofia Couto Ferreira

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes (CeNTI)



Orientador na FEUP: Doutor Manuel Fernando Pereira

Orientador no CeNTI: Engenheiro Nelson Durães



Departamento de Engenharia Química

Julho de 2014

Agradecimentos

Nos cinco meses de duração deste projeto pude adquirir inúmeras competências quer a nível pessoal como profissional, que me permitiram evoluir e crescer muito, processo no qual foram fundamentais todas as pessoas que fizeram parte do meu dia-a-dia.

Ao Professor Fernando Pereira agradeço todo o apoio, orientação e disponibilidade ao longo do projeto. Ao meu orientador Nelson Durães e ao Nelson Cardoso um muito obrigado por todos os ensinamentos, toda a confiança, toda a disponibilidade, toda a persistência em conseguirmos resultados, todo o apoio e principalmente por toda a paciência que tiveram comigo.

Gostaria de agradecer à Bruna Moura, à Anabela Carvalho, à Sofia Silva e ao André Assembleia pela ajuda, acompanhamento e auxílio na utilização e compreensão de equipamentos, bem como na realização de ensaios e sua análise.

Queria agradecer muito às minhas colegas de estágio Ana Rocha e Joana Pimenta por me acompanharem e apoiarem nesta experiência, partilhando ansiedades, frustrações e receios mas também muita alegria, risos, trabalhos e conhecimentos. Com a vossa ajuda foi tudo mais fácil.

À Repsol agradeço a disponibilidade de polímeros tão essenciais ao desenvolvimento deste projeto.

Também tenho a agradecer ao CITEVE por permitirem a utilização do *Textechno Statimat M Equipment* para os ensaios mecânicos essenciais às fibras.

Um especial agradecimento ao CeNTI por ter disponibilizado todos os meios e materiais necessários para a realização do projeto e pela ajuda no financiamento de deslocações e alimentação.

Por último, agradeço à minha família e amigos, ou seja, a todas as pessoas tão especiais que fazem parte da minha vida, que me apoiam e incentivam, que estão lá sempre. Aquelas pessoas de sempre e para sempre.

A todos o meu muito obrigado!

Resumo

O objetivo do trabalho consiste no desenvolvimento de fibras têxteis com capacidade de gestão térmica de modo a resolver o problema das variações da temperatura do corpo humano perante as diferentes condições térmicas exteriores, recorrendo à incorporação de materiais com capacidade de mudança de fase (*Phase Change Materials - PCM*) no centro de uma fibra bi-componente com um polímero base.

Na atualidade os produtos que possuem a capacidade de termorregulação na sua maioria utilizam materiais encapsulados, quer por laminagem e revestimento do produto ou através da colocação de embalagens com *PCM* no interior do vestuário, por exemplo. Estas técnicas fazem com que o produto não seja agradável e confortável para o utilizador, bem como a perda e fuga de *PCM* ao longo do uso é notória. Também existem registos sobre fibras multicomponentes que contém *PCM*, contudo os produtos com estas fibras têm custos elevados e apresentam pouca disponibilidade no mercado. Assim este projeto pretende criar fibras multicomponentes com *PCM* que sejam acessíveis em termos comerciais e que a sua utilização seja comparável à de um têxtil convencional.

Ao longo do projeto utilizou-se a composição por extrusão, para se produzir o composto da secção central da fibra bi-componente. Produzindo-se compostos com três *PCM* diferentes (*PCM1*, *PCM2*, *PCM3*) e HDPE para a secção central, estabelecendo-se experimentalmente que as composições teriam uma percentagem de *PCM* entre 40 e 60% (m/m). Sendo posteriormente produzidas fibras por *melt spinning* com as composições de 60% (m/m) das parafinas *PCM1* e *PCM2*, estas fibras contêm um teor de *PCM* entre os 27 e 32% (m/m). Graças a diferentes técnicas de caracterização utilizadas para materiais, composições e fibras, como a DSC, a TGA, o MFI, a Reologia Capilar, a MO, os Ensaio Mecânicos e a Termografia de IR foi possível caracterizar os produtos obtidos ao longo do projeto. A TGA permitiu determinar que uma perda de 20% em massa da parafina *PCM1* ocorreria próximo dos 200 °C ao passo que para o HDPE a mesma perda ocorreria próximo dos 500 °C. As temperaturas do processo de composição por extrusão foram inferiores a 200 °C e no processo de *melt spinning* o composto apenas ficou segundos na passagem pela fieira (250 °C), reduzindo-se as perdas de *PCM* por degradação térmica. Esta técnica também permitiu comprovar a reprodutibilidade do processo, pela análise de duas composições com 60% (m/m) de parafina *PCM1* onde se obtiveram valores de perda de massa próximos (57 e 61%), na primeira zona de degradação, correspondente ao *PCM*. A análise por DSC permitiu garantir a reprodutibilidade dos ensaios e a homogeneidade do produto, sendo a melhor composição a 60% *PCM2* visto que possui a entalpia de fusão mais elevada (102 J/g). Esta técnica permitiu ainda verificar a presença de *PCM* na fibra, pela identificação dos picos característicos dos *PCM* analisados.

Por fim, através da termografia de IR observaram-se diferenças máximas de 2 e 1 °C entre as fibras produzidas e o controlo. Assim pode-se afirmar que os objetivos do projeto foram alcançados.

Palavras chave (Tema): *PCM*, DSC, Composição por extrusão, *Melt spinning*, fibras multicomponentes com efeito de termorregulação

Abstract

The objective of this project is the development of textile fibres for thermal management, in order to reduce the temperature changes in the human body in response to different external conditions, through the incorporation of phase change materials (PCM) in the core of a bicomponent fibre.

Nowadays the products that have the ability of thermoregulation in their majority are used in encapsulated products, by lamination and coating of the product or by the application of packages with PCM on clothes, for example. This techniques makes the product feel unpleasant and uncomfortable to the user; in addition the lost and leakage of PCM during use is notorious. There is also information about multicomponent fibres that contains PCM; however, these products have high costs and low availability in the market. So this project intends to create a process for production of multicomponent fibre with PCM that would be commercial available and that the wear should be comparable to a regular textile.

During the project the extrusion compounding was used to make the core compounds of the bicomponent fibre with PCM (PCM1, PCM2, PCM3) and HDPE, setting up experimentally that the compounds would have between 40 and 60% (m/m) of PCM. Subsequently, fibres by melt spinning with the compositions of 60% of PCM1 and PCM2 were made. These fibres have between 27 and 32% (m/m) of PCM. Thanks to the different techniques used to characterize the materials, compositions and fibres, such as DSC, TGA, MFI, Capillary Rheometry, MO, Mechanicals Analysis and IR thermography, it was possible to assess fibres with PCM. Through TGA analysis it was possible to verify that the loss of 20% of the PCM1 paraffin mass occurred close to 200 °C whereas for HDPE the same percentage of loss occurred close to 500 °C. The composition process was carried out using temperatures below 200 °C and in the melt spinning the compound only stays a few seconds during the passage through the spinneret (250 °C), reducing, in that way, the loss of PCM by thermal degradation. This technique also allowed to assess the reproducibility of the process, by the analysis of two compounds with 60% (m/m) of PCM1 paraffin, and similar values of mass loss (57 e 61%) were obtained in the PCM degradation zone. By DSC analysis it was possible to verify the trials reproducibility and the homogeneity of the obtained compounds. The best compound was the 60% PCM2 as it owns the highest enthalpy (102 J/g). This technique allowed also confirming the presence of PCM in the fibre, by the identification of the heat fusion peaks of different PCM.

Ultimately, by the IR thermography differences of 2 and 1 °C between the produced fibres and the control were observed. Therefore, it can be stated that the objectives of the project were reached.

Keywords (Topic): PCM, DSC, composition by extrusion, Melt spinning, Multicomponent fibres with thermoregulation effect

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Assinar e datar

Índice

| | | |
|--------|--|----|
| 1. | Introdução | 1 |
| 1.1. | Enquadramento e Apresentação do Projeto | 1 |
| 1.2. | Contributos do Trabalho..... | 1 |
| 2. | Contexto e Estado da Arte | 2 |
| 2.1. | <i>Phase Change Materials (PCM)</i> | 2 |
| 2.1.1. | Conceito | 2 |
| 2.1.2. | Classificação | 3 |
| 2.1.3. | Propriedades | 5 |
| 2.1.4. | Empresas produtoras | 6 |
| 2.2. | Aplicações dos <i>PCM</i> | 6 |
| 2.2.1. | Construção Civil..... | 6 |
| 2.2.2. | Recursos Energéticos | 7 |
| 2.2.3. | Têxteis | 8 |
| 2.2.4. | Produtos no mercado | 8 |
| 2.3. | Métodos de armazenamento de <i>PCM</i> | 9 |
| 2.4. | Técnicas de incorporação de <i>PCM</i> em fibras têxteis | 11 |
| 2.4.1. | Laminagem | 11 |
| 2.4.2. | Revestimento | 11 |
| 2.4.3. | Tecnologia de Fibras | 11 |
| 2.5. | Polímeros | 12 |
| 2.6. | Aditivos..... | 12 |
| 2.7. | Composição de polímeros por extrusão | 13 |
| 2.8. | Extrusão de Fibras - <i>Melt-Spinning</i> | 13 |
| 2.9. | Métodos de Avaliação e Caracterização de Materiais e Produtos..... | 14 |
| 2.9.1. | Reologia Capilar | 14 |
| 2.9.2. | Índice de Fluidez (MFI ou MFR) | 15 |

| | | |
|---------------|---|----|
| 2.9.3. | Termogravimetria (TGA) | 15 |
| 2.9.4. | Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) | 16 |
| 2.9.5. | Microscopia Ótica (MO) | 16 |
| 2.9.6. | Ensaio Mecânico | 16 |
| 3. | Materiais e Métodos | 18 |
| 3.1. | Materiais | 18 |
| 3.2. | Reologia Capilar | 18 |
| 3.3. | Composição de Polímeros | 19 |
| 3.4. | Índice de Fluidez (MFI) | 20 |
| 3.5. | Extrusão de fibras - <i>Melt Spinning</i> | 20 |
| 3.6. | Termogravimetria (TGA) | 23 |
| 3.7. | Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) | 23 |
| 3.8. | Microscopia Ótica | 24 |
| 3.9. | Ensaio Mecânico | 24 |
| 3.10. | Avaliação da performance - Termogravimetria de Infravermelho | 25 |
| 4. | Resultados e Discussão | 26 |
| 4.1. | Reologia Capilar | 26 |
| 4.2. | Composição de Polímeros | 26 |
| 4.3. | Índice de Fluidez (MFI) | 27 |
| 4.5. | Termogravimetria (TGA) | 29 |
| 4.6. | Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) | 32 |
| 4.7. | Microscopia Ótica (MO) | 38 |
| 4.8. | Ensaio Mecânico | 39 |
| 4.9. | Avaliação da Performance - Termografia de Infravermelho | 41 |
| 5. | Conclusões | 44 |
| 5.1. | Objetivos realizados | 45 |
| 5.2. | Outros Trabalhos Realizados | 46 |
| 5.3. | Limitações e Trabalho Futuro | 46 |

| | |
|---|-----------|
| 5.4. Apreciação final | 46 |
| Referências..... | 47 |
| Anexos | 51 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1 -Representação das mudanças de fase. (Mngomezulu, 2009)..... | 2 |
| Figura 2 - Esquema do funcionamento dos <i>PCM</i> . (Phase Change Materials, 2004) | 3 |
| Figura 3 - Classes dos <i>PCM</i> . (Atul, et al., 2009; Cabeza, et al., 2011; Memom, 2014) | 3 |
| Figura 4 - Tijolos de argila com macrocápsulas de <i>PCM</i> . (Soares, et al., 2013)..... | 7 |
| Figura 5 - Colete de proteção e embalagens de <i>PCM</i> . (SteeleVest - Comparison) | 9 |
| Figura 6 - Esquema representativo de uma geometria de secção transversal sheath-core de uma fibra bi-componente. | 11 |
| Figura 7 - Esquema do melt-spinning. (Hills, Inc., 2013) | 14 |
| Figura 8 – Rosand RH2000 Capillary Rheometer..... | 19 |
| Figura 9 - Esquema da extrusora de duplo fuso utilizada. | 19 |
| Figura 10 - Bomba peristáltica..... | 20 |
| Figura 11 - Melt Flow Modular Line. | 20 |
| Figura 12 - Esquema da extrusora tricomponente disponível no CeNTI, da Hills Inc. | 21 |
| Figura 13 - Pyris 1 TGA, da Perkin Elmer®. | 23 |
| Figura 14 - Diamond DSC, Perkin Elmer®. | 24 |
| Figura 15 - Microscópio ótico. | 24 |
| Figura 16 - Sistema de determinação da massa linear de fibras/fios..... | 24 |
| Figura 17 - Equipamento utilizado para os ensaios mecânicos..... | 25 |
| Figura 18 – Representação gráfica da viscosidade de corte em função da taxa de corte obtido por reologia capilar. | 26 |
| Figura 19 - Representação gráfica do MFI das diferentes composições com Parafina PCM1. | 28 |
| Figura 20 - Representação gráfica do MFI das composições com 60% (m/m) de PCM1, PCM2 e PCM3. | 28 |
| Figura 21 - Representação gráfica do ensaio dinâmico por TGA do HDPE, entre a temperatura ambiente e 900 °C, a 20 °C/min, em atmosfera de azoto. Derivada da percentagem em massa em ordem ao tempo em função da temperatura. | 29 |
| Figura 22 - Representação gráfica do ensaio dinâmico por TGA da Parafina PCM1, entre a temperatura ambiente e 900 °C, a 20 °C/min, em atmosfera de azoto. Derivada da percentagem em massa em ordem ao tempo em função da temperatura..... | 30 |

| | |
|--|----|
| Figura 23 – Comparação dos resultados obtidos com os ensaios dinâmicos realizados à Parafina PCM1 e ao HDPE. | 30 |
| Figura 24 - Representação gráfica dos ensaios isotérmicos de TGA da Parafina PCM1, a 230 °C e a 270 °C, em atmosfera de azoto..... | 31 |
| Figura 25 - Representação gráfica das curvas termogravimétricas obtidas com os ensaios dinâmicos, a 20 °C/min, entre a temperatura ambiente e 900 °C, para todas as composições com Parafina PCM1, em atmosfera de azoto..... | 32 |
| Figura 26 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra de HDPE, a uma velocidade de varrimento de 20 °C/min. | 33 |
| Figura 27 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra de PBT, a uma velocidade de varrimento de 20 °C/min. | 33 |
| Figura 28 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra de parafina PCM1, a uma velocidade de varrimento de 20 °C/min. | 33 |
| Figura 29 - Fluxo de Calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra de parafina PCM2, a uma velocidade de varrimento de 20 °C/min. | 34 |
| Figura 30 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra de parafina PCM3, a uma velocidade de varrimento de 20 °C/min. | 34 |
| Figura 31 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra das composições com 60% (m/m) de PCM1, a uma velocidade de varrimento de 20°C/min. | 34 |
| Figura 32 - Análise comparativa do pico endotérmico correspondente ao PCM existente na amostra (2º pico observado na curva de DSC) obtido no 2º aquecimento à Parafina PCM1 e às composições com parafina PCM1 e HDPE, por DSC, a 20 °C/min. Em a) analisa-se o ΔH , enquanto que em b) analisa-se a temperatura. | 35 |
| Figura 33 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra da composição com 60% (m/m) de PCM2, a uma velocidade de varrimento de 20 °C/min. | 36 |
| Figura 34 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra da composição com 60% (m/m) de parafina PCM3, a uma velocidade de varrimento de 20 °C/min..... | 36 |
| Figura 35 - Análise comparativa do ΔH e temperatura ao 2º pico de aquecimento das composições com 60% (m/m) de todas as parafinas utilizadas, a 20 °C/min..... | 37 |
| Figura 36 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra da Fibra 3_PCM2, a uma velocidade de varrimento de 20 °C/min. | 37 |
| Figura 37 - Análise comparativa do ΔH e Temperatura ao 2º pico do aquecimento para as diferentes fibras. | 38 |

| | |
|---|----|
| Figura 38 - Imagens de MO da secção transversal das fibras produzidas, com ampliação de 200x..... | 38 |
| Figura 39 - Análise comparativa do alongamento e tenacidade das fibras produzidas..... | 39 |
| Figura 40 - Imagens obtidas nos ensaios de termogravimetria das fibras produzidas, com a câmara térmica da FLIR® | 41 |
| Figura 41 - Evolução da temperatura das fibras produzidas e fibra controlo ao longo do tempo, em a) temos a análise para as fibras compostas com PCM1 enquanto que em b) para as fibras compostas com PCM2. . | 42 |
| Figura 42 - Diferenças de temperaturas observadas entre as fibras produzidas e o controlo. Em a) apresenta-se a análise para as fibras compostas com parafina PCM1 enquanto que em b) para as fibras compostas por PCM2. | 43 |

Índice de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Critérios de seleção de <i>PCM</i> (Atul, et al., 2009; Paksoy, 2007; Soares, et al., 2013; Cabeza, et al., 2011; Memom, 2014; Mehling e Cabeza, 2008) | 5 |
| Tabela 2 - Propriedades das parafinas puras (Mansoori, et al., 1994)..... | 6 |
| Tabela 3 - Exemplos de empresas produtoras (Paksoy, 2007; Agyenim, et al., 2010)..... | 6 |
| Tabela 4 - Principais propriedades dos <i>PCM</i> selecionados | 18 |
| Tabela 5 - Perfil de temperaturas médio para os ensaios realizados..... | 21 |
| Tabela 6 – Velocidades, capacidade, densidades e débitos para uma fieira com 36 orifícios de 0,6 mm de diâmetro | 22 |
| Tabela 7 - Pressão média na fieira..... | 22 |
| Tabela 8 - Velocidades do filamento e respectivas razões | 22 |
| Tabela 9 - Composições preparadas por extrusão | 27 |
| Tabela 10 - Composição das fibras produzidas | 29 |
| Tabela 11 - Análise das temperaturas e percentagem de massa nas diferentes zonas de degradação observadas nas curvas termogravimétricas obtidas com os ensaios dinâmicos das composições com parafina PCM1 | 31 |
| Tabela 12 - Resultados dos ensaios mecânicos..... | 39 |

Notação e Glossário

| | | |
|--------------|---|-------|
| T_{eih} | Temperatura de <i>onset</i> de início de fusão | °C |
| T_{ph} | Temperatura do pico de fusão | °C |
| T_{efh} | Temperatura de <i>onset</i> de fim de fusão | °C |
| ΔH_h | Entalpia de fusão | kJ/kg |
| T_{eic} | Temperatura de <i>onset</i> de início de cristalização | °C |
| T_{pc} | Temperatura do pico de cristalização | °C |
| T_{efc} | Temperatura de <i>onset</i> de fim de cristalização | °C |
| ΔH_c | Entalpia de cristalização | kJ/kg |
| T_{i1} | Temperatura de início da primeira zona de degradação | °C |
| m_{i1} | Percentagem de massa no início da primeira zona de degradação | % |
| T_{f1} | Temperatura do fim da primeira zona de degradação | °C |
| m_{f1} | Percentagem de massa no fim da primeira zona de degradação | % |
| m | Percentagem em massa | % |
| T_{i2} | Temperatura de início da segunda zona de degradação | °C |
| m_{i2} | Percentagem de massa no início da segunda zona de degradação | % |
| T_{f2} | Temperatura do fim da segunda zona de degradação | °C |
| m_{f2} | Percentagem de massa no fim da segunda zona de degradação | % |
| η_1 | Viscosidade do material do centro | Pa·s |
| η_2 | Viscosidade do polímero de revestimento | Pa·s |
| V_0 | Velocidade de fluxo á saída da fieira | m/min |
| V_1 | Velocidade do rolo de puxo do fio | m/min |
| V_2 | Velocidade do rolo de estiramento | m/min |
| V_3 | Velocidade do rolo relaxamento | m/min |
| V_1/V_0 | Razão de estiramento do fundido | |
| V_2/V_1 | Razão de estiramento a frio | |
| V_3/V_2 | Razão de relaxamento | |
| ΔH | Variação da entalpia | kJ/kg |
| F_{max} | Força máxima | cN |
| T | Temperatura | °C |
| L/D | Relação do comprimento versus diâmetro do fuso | |

Letras gregas

| | |
|----------|---------------|
| σ | Desvio padrão |
|----------|---------------|

Δ Variação

Lista de Siglas

| | | |
|---------------|--|---------|
| <i>CeNTI</i> | Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes | |
| <i>CITEVE</i> | Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal | |
| <i>PCM</i> | <i>Phase Change Materials</i> | |
| TGA | Análise Termogravimétrica | |
| DSC | Calorimetria Diferencial de Varrimento | |
| MFI | Índice ou taxa de fluidez | g/10min |
| SEM | Microscópio Eletrónico de Varrimento | |
| MO | Microscopia ótica | |
| PA | Poliamidas | |
| PVDF | Fluoreto de polivinilideno | |
| PET | Polietileno de tereftalato | |
| PP | Polipropileno | |
| HDPE | Polietileno de alta densidade | |
| PU | Poliuretano | |
| PBT | Polibutileno de tereftalato | |
| IR | Infravermelho | |

1. Introdução

1.1. Enquadramento e Apresentação do Projeto

O projeto desenvolvido tenta resolver o problema das variações da temperatura do corpo humano perante as diferentes condições térmicas exteriores, mantendo desta forma a temperatura da pele na gama do conforto. Assumiu-se como objetivo principal o desenvolvimento de fibras têxteis com capacidade de gestão térmica recorrendo a materiais com capacidade de mudança de fase (*Phase Change Materials - PCM*) numa determinada gama de temperaturas, de modo a resolver o problema anteriormente descrito.

As etapas que permitiram atingir o objetivo estabelecido foram compostas pela pesquisa e seleção de materiais com capacidade de mudança de fase sob estímulo térmico, a incorporação destes materiais em polímeros (como por exemplo poliolefinas, poliésteres e poliamidas) recorrendo a tecnologias de mistura por extrusão, a produção de multifilamentos contínuos com diferentes geometrias de secção transversal e os testes ao nível da performance térmica dos filamentos desenvolvidos.

1.2. Contributos do Trabalho

A principal inovação deste a projeto relaciona-se com a introdução de *PCM*, não encapsulados, em fibras multicomponentes, através de um processo mais simples, direto e prático, tentado tornar o produto final mais acessível ao consumidor, pois ainda existem poucos produtos no mercado com esta tecnologia e os existentes têm preços elevados. Permitir ainda um uso mais prático do vestuário não sendo necessário adicionar nem retirar peças de roupa consoante as variações de temperatura. Para a empresa, este projeto permitiu aprofundar o conhecimento sobre a incorporação de *PCM* em fibras e aumentar o seu portefólio, podendo este produto ser adquirido por outras empresas.

1.3. Organização da Tese

A tese é composta pelos seguintes capítulos: o atual, o estado da arte, os materiais e métodos, os resultados e discussão, as conclusões, as referências e os anexos. O estado da arte consiste num resumo da informação necessária para a compreensão do projeto, onde se fez um levantamento sobre os desenvolvimentos e produtos existentes na área em estudo. Assim, no estado da arte apresentam-se os *PCM*, as suas aplicações, os seus métodos de armazenamento, as técnicas de incorporação de *PCM*, os polímeros que podem ser usados, bem como as técnicas importantes para a manufatura das fibras e sua análise. Os materiais e métodos explicam os procedimentos realizados, equipamentos e materiais utilizados. Nos resultados e discussão apresentam-se todas as informações importantes obtidas ao longo do projeto, bem como a sua análise. Nas conclusões apresentam-se os fatos mais relevantes do projeto, os objetivos que foram atingidos e quais trabalhos futuros. Os anexos possuem toda a informação adicional necessária à compreensão da tese.

2. Contexto e Estado da Arte

2.1. *Phase Change Materials (PCM)*

2.1.1. Conceito

A energia pode ser armazenada de diferentes modos, sendo o armazenamento de energia térmica na forma de calor latente a mais promissora atualmente, devido à sua elevada densidade de armazenamento de energia e capacidade de armazenar calor em condições praticamente isotérmicas, ou seja, absorção e libertação de calor quando um material sofre uma mudança de fase, os *phase change materials (PCM)* (Atul, et al., 2009; Mondal, 2007)

Os *PCM* conseguem, deste modo, mudar de fase numa determinada gama de temperaturas, o que é relevante para as possíveis aplicações. As mudanças de fase podem ser as seguintes, como se pode observar na Figura 1:

- Sólido-sólido - consiste no armazenamento de energia através da transformação da estrutura cristalina, a principal desvantagem é o baixo calor latente. As vantagens relacionam-se como facto das variações de volume serem menores do que as das transições sólido-líquido, maior flexibilidade no *design* e menores requisitos a nível de encapsulamento;
- Sólido-gás e líquido-gás – estas transições possuem o maior calor latente porém as elevadas variações de volume e a sua suscetibilidade a contaminações, tornam esta transição uma das menos vantajosas;
- Sólido-líquido – possui um calor latente e densidade de armazenamento de energia elevadas e uma variação de volume pequena, cerca de 10 %. O seu encapsulamento tem de ser capaz de inibir a fuga da fase líquida. Esta transição parece ser a mais promissora, sendo esta a estudada ao longo deste trabalho. (Atul, et al., 2009; Paksoy, 2007)

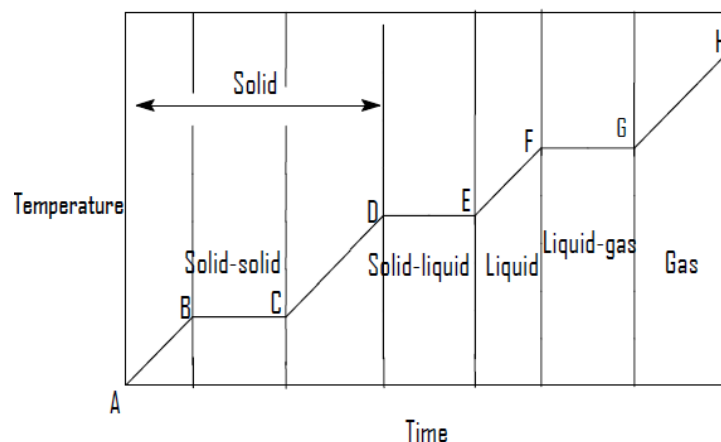


Figura 1 -Representação das mudanças de fase. (Mngomezulu, 2009)

Os PCM ao mudarem do estado sólido para o líquido, devido ao aumento de temperatura, absorvem calor, através de um processo endotérmico, fornecendo um efeito de refrescante (Figura 2 - A). Por outro lado, ao diminuir a temperatura ocorre a mudança de líquido para sólido, havendo libertação de calor para o exterior, através de um processo exotérmico, fornecendo um efeito de aquecimento (Figura 2 - B). (Mondal, 2007; Soares, et al., 2013)

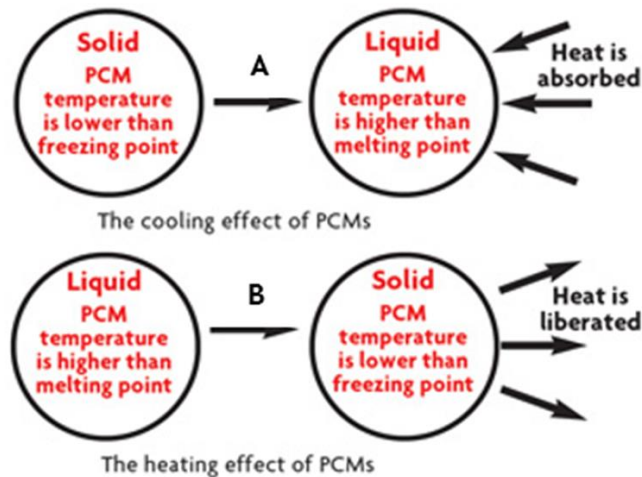


Figura 2 - Esquema do funcionamento dos PCM. (Phase Change Materials, 2004)

2.1.2. Classificação

Os PCM dividem-se em três classes principais, como observado na Figura 3.

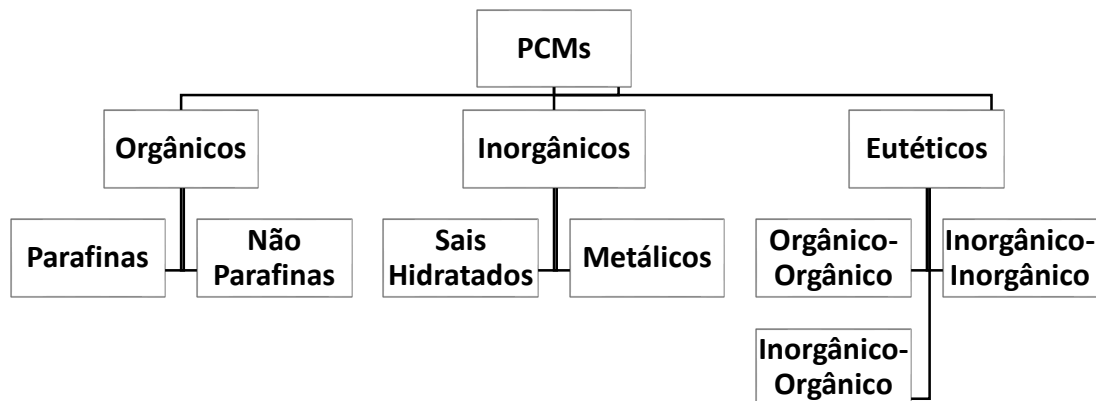


Figura 3 - Classes dos PCM. (Atul, et al., 2009; Cabeza, et al., 2011; Memom, 2014)

Para os materiais orgânicos, alguns dos seus pontos fortes são considerados os seguintes:

- fundem e congelam sem ocorrer segregação de fases, não havendo a degradação do calor latente de fusão;
- o *subcooling* durante a cristalização é mínimo ou inexistente;
- não são corrosivos;
- gama alargada de temperaturas de fusão;
- baixa pressão de vapor, quando fundidos;

- custo relativamente baixo;
- quimicamente inerte e estáveis, a temperaturas abaixo dos 50°C;
- inócuos. (Atul, et al., 2009; Cabeza, Castell, et al., 2011; Memom, 2014; Mehling e Cabeza, 2008)

Porém, estes materiais possuem uma baixa condutividade térmica (0,2 W/m.K), alguma inflamabilidade, entre outros aspetos negativos. (Atul, et al., 2009; Memom, 2014)

Esta classe de *PCM* subdivide-se em parafinas, que se baseiam em cadeias simples de *n*-alcanos, e as não-parafinas que englobam todos os materiais orgânicos que não sejam parafinas e possuam as características de um *PCM*, como por exemplo os ácidos gordos e seus derivados, os poliálcoois e seus derivados e polietileno glicol. (Atul, et al., 2009; Cabeza, et al., 2011; Memom, 2014; Mehling e Cabeza, 2008; Sarier e Onder, 2012)

Os materiais inorgânicos apresentam o dobro da capacidade volumétrica de armazenamento de calor latente (250-400 kg/dm³) dos que os materiais orgânicos (128-200 kg/dm³). Este grupo é composto pelos metálicos, que englobam os metais eutéticos e os de baixo ponto de fusão, e apesar da sua elevada condutividade térmica estes não são usados geralmente como *PCM*, pois o seu peso torna as possíveis aplicações mais complexas ou mesmo impraticáveis, e pelos sais hidratados. Os sais hidratados contêm na sua estrutura, além dos iões, moléculas de água, formando uma estrutura cristalina, sendo amplamente estudados como *PCM* e possuem as seguintes vantagens:

- não são inflamáveis;
- elevada condutividade térmica;
- baixo impacto ambiental;
- mudança de fase numa gama estreita de temperaturas;
- podem ser reciclados;
- baixo custo. (Atul, et al., 2009; Cabeza, et al., 2011; Memom, 2014)

Contudo, os sais hidratados acarretam problemas como sofrerem *subcooling* e segregação durante as mudanças de fase, serem corrosivos para a maioria dos metais, ocorrer uma variação de volume elevada durante a mudança de fase e a elevada pressão de vapor. (Atul, et al., 2009; Cabeza, et al., 2011; Memom, 2014)

Por fim, as misturas eutéticas consistem em misturas de dois ou mais compostos ou elementos, que possuem o ponto de fusão mínimo possível. Cada um dos componentes da mistura funde e congela congruentemente, formando durante a cristalização uma mistura de cristais de cada componente. Apesar das misturas eutéticas serem vantajosas, devido às suas gamas de temperatura de fusão e elevada densidade de armazenamento de calor, sobre estas não existem muitos estudos disponíveis. (Atul, et al., 2009; Cabeza, et al., 2011)

2.1.3. Propriedades

Existem diferentes requisitos que se devem ter em conta na seleção de um *PCM* para armazenamento de energia térmica, que devem ser adaptados consoante a sua aplicação. Os requisitos dividem-se em seis categorias principais, que podem ser observados na Tabela 1:

Tabela 1 - Critérios de seleção de *PCM* (Atul, et al., 2009; Paksoy, 2007; Soares, et al., 2013; Cabeza, et al., 2011; Memom, 2014; Mehling e Cabeza, 2008)

| | |
|-------------------------------|---|
| Propriedades Físicas | Elevada densidade |
| | Pequena mudança de volume |
| | Baixa pressão de vapor |
| Propriedades térmicas | Gama de temperatura de mudança de fase adequada |
| | Calor latente de transição elevado |
| | Boa transferência de calor |
| Propriedades químicas | Estabilidade química ao longo do tempo |
| | Compatibilidade com outros materiais |
| | Não tóxico, não inflamável, não explosivo |
| Propriedades Cinéticas | Não ocorrer <i>subcooling</i> |
| | Taxa de cristalização elevada |
| Economia | Disponível comercialmente |
| | Baixo custo |
| Ambiente | Reciclagem potencial |
| | Baixo impacto |

Este projeto tem como objetivo o desenvolvimento de fibras multicomponente com efeito de regulação térmica. Assim um dos critérios essenciais para escolha do *PCM* é a temperatura de conforto do corpo humano, que está associada ao conceito de conforto térmico, estabelecido pela norma ISO 7730 como uma condição psicológica que estabelece satisfação ou insatisfação com o ambiente térmico, deste modo não existem parâmetros físicos que definam o conforto térmico. (Innova AirTech Instruments A/S, 2002) A temperatura média da pele humana é de 33,5 °C e a do interior do corpo humano de 37 °C, podendo estes valores variar consoante a pessoa, atividade física, ambiente, vestuário, entre outros fatores. (Martinez; Hoppe, 2002) A temperatura de conforto do ambiente envolvente é de cerca de 21 °C pois ocorre perda de calor sensível, por exemplo com o aumento da temperatura ambiente a perda de calor sensível diminui até que a única maneira do corpo baixar a sua temperatura é através da transpiração. (Bradshaw, 2006) Deste modo, definiu-se um intervalo de temperaturas entre 18 e 37 °C para a mudança de fase do *PCM*.

A escolha dos *PCM* fez-se tendo em conta a temperatura de aplicação e as características pretendidas para o produto final, como por exemplo a produção de têxteis a partir das fibras produzidas, o contacto direto com o corpo humano, baixo custo e fácil uso. Assim, selecionou-se a parafina visto que esta possui muitos dos aspetos essenciais, tais como o baixo custo, a baixa toxicidade, a disponibilidade no mercado, a temperatura de mudança de fase ajustável, o elevado calor latente e ser facilmente composto com termoplásticos.

A parafina engloba muitos dos requisitos importantes para a seleção de um *PCM*, porém tem problemas como a sua inflamabilidade, a baixa condutividade, a baixa densidade e viscosidade que podem influenciar o processamento e o produto final, que serão abordados mais à frente. (Mengjin, et al., 2008; Ukrainczyk, et al., 2010; Zalba, et al., 2003)

Podem ser usadas parafinas puras (como se observa na Tabela 2) ou misturas de parafinas, porém as misturas têm preços mais acessíveis e já se encontram comercialmente disponíveis.

Tabela 2 - Propriedades das parafinas puras (Mansoori, et al., 1994)

| Nome | Ponto de fusão (°C) | Calor latente (kJ/kg) |
|--------------------|---------------------|-----------------------|
| Heneicosane (C21) | 40,2 | 200 |
| N-eicosane (C20) | 36,7 | 246 |
| N-Nonadecane (C19) | 32 | 222 |
| N-Octadecane (C18) | 28 | 244 |

2.1.4. Empresas produtoras

Atualmente existem mais de 100 tipos de *PCM* comercialmente disponíveis, com uma gama de temperaturas de mudança de fase muito alargada, podendo-se adaptar às diferentes aplicações, variando os seus preços entre os 0,5 e 10 €/kg. Na Tabela 3 estão listadas algumas das empresas produtoras. (Paksoy, 2007; Agyenim, et al., 2010)

Tabela 3 - Exemplos de empresas produtoras (Paksoy, 2007; Agyenim, et al., 2010)

| Empresa | Gama de temperatura | País |
|---------------------|---------------------|-------------|
| Rubitherm | -3 a 100 °C | Alemanha |
| Cristopia | -33 a 27 °C | França |
| TEAP | -50 a 78 °C | Austrália |
| Dörken | -22 a 28 °C | Alemanha |
| Mitsubishi Chemical | 9,5 a 118 °C | Japão |
| Climator | -18 a 70 °C | Suécia |
| EPS Ltd | -114 a 164 °C | Reino Unido |

2.2. Aplicações dos *PCM*

Os *PCM* possuem diversas aplicações, muitas ainda em estudo, que cobrem áreas tão distintas como a construção civil, a eletrônica, os têxteis, os produtos médicos, entre outras. Nesta secção apresentam-se, resumidamente, alguns exemplos das aplicações existentes, bem como produtos que se encontram no mercado. (Farid, et al., 2004)

2.2.1. Construção Civil

A aplicação de *PCM* nos materiais de construção é bastante pertinente devido à crescente preocupação com os recursos energéticos, podendo a sua aplicação reduzir as amplitudes térmicas que um edifício sofre ao

longo do dia, reduzindo os gastos energéticos com sistemas de refrigeração/aquecimento e consequentemente a poluição. (Farid, et al., 2004)

Por exemplo, os painéis, os tijolos (Figura 4), o betão, as portadas e as persianas são materiais onde estão a incorporar *PCM*, com diferentes percentagens e através de diferentes técnicas de incorporação, contudo com o mesmo objetivo: absorver calor, quando a temperatura é mais elevada e libertá-lo quando a temperatura baixar. (Farid, et al., 2004; Soares, et al., 2013)

A eficiência destes produtos vai depender de diversos fatores: a técnica de incorporação do *PCM*, as propriedades do *PCM* selecionado, as condições climáticas, a orientação da construção, cor das superfícies, as propriedades do material de construção e a compatibilidades entre estes e o *PCM*. (Soares, et al., 2013)



Figura 4 - Tijolos de argila com macrocápsulas de *PCM*. (Soares, et al., 2013).

2.2.2. Recursos Energéticos

As necessidades energéticas variam consoante o tipo de consumidor e têm vindo a aumentar ao longo dos anos, existindo uma tendência crescente para utilizar energias limpas e tentar armazenar energia. A variação na procura de eletricidade origina picos de consumo com preços diferenciados. Através da utilização de *PCM* para o desenvolvimento de sistemas de armazenamento de energia poder-se-ia equilibrar as diferenças entre a procura e a oferta. Armazenando energia elétrica excedente e libertando na época de menor procura, sendo necessária a conversão entre diferentes formas de energia. (Farid, et al., 2004)

Também têm sido feitos estudos para aplicação de *PCM* no armazenamento de calor latente para sistemas de energia solar, através do armazenamento de calor durante os períodos de maior intensidade luminosa, para ser posteriormente usada quando necessária, sendo o maior obstáculos dos *PCM* neste tipo de aplicações a sua baixa condutividade. (Farid, et al., 2004)

Os *PCM* têm vindo a ser utilizados em permutadores de calor, porém a sua baixa condutividade implica áreas de transferência de calor grandes para superar este problema, porém torna os equipamentos mais dispendiosos e volumosos. De forma a tornar a aplicação de *PCM* nos permutadores de calor rentável, tem-se vindo a implementar a transferência de calor através de contacto direto por dois métodos, a transferência de calor direto por transição sólido-sólido e a transferência de calor contato direto entre sais hidratados e um fluido imiscíveis. (Farid, et al., 2004)

2.2.3. Têxteis

Os *PCM* nos têxteis têm como principal aplicação os tecidos com efeito de termorregulação. Estes consistem em “tecidos inteligentes” que possuem a capacidade de responder a mudanças térmicas quer externas, quer internas, permitindo que o conforto térmico do utilizador seja maior pois ao aumentar a temperatura, ocorrerá a mudança de fase e o calor é absorvido; por outro lado, ao diminuir a temperatura ocorrerá a libertação de energia sob forma de calor. (Sánchez, et al., 2010)

As tecnologias associadas ao uso de *PCM* em têxteis começaram a ser desenvolvidas pela *National Aeronautics and Space Administration (NASA)* a partir de finais de 1970, envolvendo a pesquisa e desenvolvimento de materiais que protegessem materiais delicados e mesmo pessoas. (Mansfield, 2004; Sánchez, et al., 2010)

Os têxteis lar, ou têxteis para vestuário, são as áreas mais diretas da implementação das fibras termorreguladoras visto que estes produtos têm como objetivo criar um microclima o mais estável possível próximo da pele. A presença de *PCM* nestes produtos torna-os mais práticos, não sendo necessário tirar peças de roupa consoante as oscilações de temperatura, bastante adequados para o uso em climas rigorosos, prática de desporto e na execução de atividades profissionais que envolvam mudanças de temperaturas extremas, diminuindo assim os efeitos destas condições. (Mondal, 2007; Shim, et al., 2001)

Na área de saúde e higiene, a implementação deste tipo de produtos é vantajosa devido a alguns problemas de saúde estarem associados ao aumento/diminuição da temperatura do corpo humano. Por exemplo, os pacientes vítimas de queimaduras ou com estados febris, permitindo uma maior segurança e bem-estar dos pacientes. (Mondal, 2007; Shim, et al., 2001)

A maioria dos produtos têxteis no mercado com *PCM* têm um custo elevado, um elevado peso e propriedades como a resistência e o alongamento do tecido diminuem, o que pode tornar o uso destes tecidos desagradável para o consumidor e a magnitude/duração do efeito dos *PCM* não está bem documentado. A junção de todos estes fatores pode afastar potenciais consumidores. (Shim, et al., 2001)

2.2.4. Produtos no mercado

A *Outlast™* produz fibras e tecidos que contêm *PCM* microencapsulados permanentemente num invólucro de polímero, as *Thermocules™*, que podem ser utilizadas em diversas aplicações. (Mansfield, 2004; Shim, et al., 2001; Outlast Technologies LLC, 2013)

A *Comfortemp®* é uma marca que incorpora nos seus tecidos *PCM* microencapsulados, para uma gama de produtos diferentes, como por exemplo roupa, sapatos, luvas, chapéus e cobertores. (Mansfield, 2004; Shim, et al., 2001; Comfortemp)

O *SteeleVest*[®] é uma linha de coletes de proteção, como se pode observar na Figura 5, com aplicações profissionais e militares, na qual um dos produtos consiste num colete que no seu interior são colocados embalagens com *PCM* (encapsulados). (Phase Change Materials, 2004; SteeleVest - Comparison)



Figura 5 - Colete de proteção e embalagens de *PCM*. (SteeleVest - Comparison)

Como se pode observar por estes três exemplos, a maioria das aplicações atuais de *PCM* em têxteis envolve a sua microencapsulação ou embalagens que os contêm e que são colocadas nas peças de roupa. Ambos os procedimentos possuem desvantagens quer ao nível dos custos, quer a nível da sua performance.

2.3. Métodos de armazenamento de *PCM*

Um dos maiores problemas da aplicação dos *PCM* que possuem transição líquido-sólido é o aprisionamento do material quando fundido, de modo a evitar perdas de material, que diminuem a eficiência do produto final. Algumas das técnicas mais comuns para armazenar os *PCM* são a *foam formation*, a encapsulação e os *shape stabilized PCM*, que irão ser descritas sucintamente de seguida.

A *foam formation* consiste na formação de espumas rígidas de poliuretano (PU) com uma estrutura de favo de mel, onde o ar fica retido. Para a produção destes materiais com *PCM* utilizam-se normalmente três técnicas: a injeção direta e dispersão de *PCM* na espuma, o aprisionamento de *PCM* na estrutura durante a síntese da espuma e a enxertia química. (Sarier e Onder, 2012)

No encapsulamento existem duas categorias que têm sido implementadas na área têxtil, a microencapsulação e a macroencapsulação. A macroencapsulação é especialmente usada para sais hidratados, com cápsulas de dimensões superiores a 1000 μm e armazenam grandes quantidades de *PCM* em embalagens plásticas, que não são corroídos pelos sais hidratados. Este método é económico, de fácil produção, manuseamento, adaptação ao produto e recarga. Por outro lado, nas aplicações têxteis a introdução destas embalagens nas peças de roupa, torna-as pesadas, rígidas, havendo desconforto no seu uso. (Memom, 2014; Mehling e Cabeza, 2008)

A microencapsulação consiste em envolver um material de centro, neste caso os *PCM*, num material de revestimento rígido, tipicamente polímeros, com dimensões entre 1 a 1000 μm . Existem métodos físicos/mecânicos, químicos e físico-químicos para a síntese de microcápsulas, e consequentemente diferentes morfologias de microcápsulas. Os métodos físicos/mecânicos englobam os processos de *spray-drying*, de leito fluidizado e de extrusão centrífuga. Os métodos químicos incluem a polimerização *in situ* e

polimerização interfacial. Por fim, os métodos físico-químicos baseiam-se na coacervação simples ou complexa. (Memom, 2014; Sarier e Onder, 2012)

A introdução de *PCM* microencapsulados em fibras pode ser benéfica visto que previne as fugas de *PCM* quando ocorre a mudança de fase. Devido às suas pequenas dimensões as microcápsulas possuem uma razão da área por unidade de volume, que permite uma maior velocidade de transferência de calor, melhoram a estabilidade química do *PCM* e reduzem a perda de *PCM* durante o tingimento, as lavagens e a utilização. (Memom, 2014; Sarier e Onder, 2012; Estep, 2010)

Porém, esta solução tem alguns problemas associados, como o elevado custo das microcápsulas, o que dificulta a sua ampla utilização no mercado, resistência à transferência de calor no involucro, a quantidade de *PCM* que se introduz no produto ser muito reduzida, o que diminui o efeito pretendido, e as dificuldades de processamento quando produzidas por *melt spinning* e composição por extrusão pois as microcápsulas não resistem às temperaturas elevadas nem às forças de corte durante estes processos de extrusão. (Memom, 2014; Sarier e Onder, 2012; Mengjin, et al.; Estep, 2010)

Sabendo que se pretende obter fibras multicomponente com efeito de regulação térmica, podendo estas posteriormente ser incorporadas em tecidos, tem de se fazer um compromisso entre o custo de produção, as vantagens que a utilização de *PCM* microencapsulados forneceria e o objetivo final. Deste modo, excluiu-se a hipótese de usar parafina microencapsulada, e optou-se por introduzir diretamente a parafina na matriz polimérica, tendo sempre em conta o problema das fugas, como vai ser abordado mais a frente. (Mengjin, et al, 2008; Estep, 2010)

Os *shape stabilized PCM* ou *form stable PCM* consistem num material composto por *PCM* e um material de suporte, este último é um polímero, sendo geralmente usado polietileno de alta densidade (HDPE) entre outros. O *PCM* e o material de suporte são fundidos e misturados, para posteriormente serem arrefecidos até o material de suporte ficar sólido. Através deste método pode-se incorporar até 80% (m/m) de *PCM* no material suporte, se este for bem selecionado. Algumas das vantagens dos *shape stabilized PCM* são o seu custo, a fácil preparação, o uso direto sem envolver encapsulação, a prevenção de fugas de *PCM* durante as mudanças de fase e de fácil implementação a larga escala (Memom, 2014; Sarier e Onder, 2012; Chen, et al. 2008).

Tendo em conta o facto de se pretender produzir filamentos bicomponentes, com geometria de secção transversal *sheath-core* (revestimento e centro), em que a zona da secção central do filamento será composta pela mistura de dois materiais (*PCM* e HDPE) e a zona mais externa por um poliéster que conferirá tanto as características têxteis desejáveis, como impedirá a libertação do *PCM*, pelo facto de ter uma microestrutura mais densa. O método é mais adequado para atingir o objetivo do projeto proposto será o *shape stabilized PCM*.

2.4. Técnicas de incorporação de *PCM* em fibras têxteis

2.4.1. Laminagem

A laminagem consiste na incorporação de *PCM* numa camada fina de polímero que depois é aplicada no interior da roupa através de adesivos ou de um processo térmico, sendo um processo de acabamento que confere ou melhora as propriedades do material. Esta técnica é frequentemente usada com *PCM* microencapsulados. (Mondal, 2007)

2.4.2. Revestimento

O revestimento é uma das técnicas mais usadas para a incorporação de *PCM*, baseia-se numa composição, que contém microesferas de *PCM* (encapsuladas ou não), humedecidas e dispersas numa solução de água, um agente tensioativo, um dispersante, um agente anti-espuma e uma mistura de polímeros, podendo ser posteriormente aplicada em tecidos. A eficiência desta técnica depende do peso líquido do *PCM* adicionado; contudo, propriedades como a permeabilidade ao ar, a elasticidade, entre outras são alteradas, tornando o tecido menos agradável ao uso. (Monda, 2007; Mollah, 2009)

2.4.3. Tecnologia de Fibras

A introdução de *PCM* em fibras pode eliminar muitos dos problemas das técnicas anteriores, porém as principais fibras sintéticas da atualidade recorrem à extrusão por *melt spinning*, processo pelo qual as microcápsulas de *PCM* não resistem às condições de processamento extremas (elevadas temperaturas e forças de corte), as pequenas dimensões das microcápsulas (1-10 μm) que são necessárias para a aplicação em têxteis e a carga destas vai tornar o processo de *melt spinning* impossível. As fibras existentes no mercado com microcápsulas de *PCM* integradas são fiadas a partir de uma solução. (Mondal, 2007, Mollah, 2009)

No desenvolvimento deste projeto o *melt spinning* é a tecnologia de extrusão selecionada para a produção de uma fibra bi-componente (Figura 6), onde diferentes composições/percentagens de revestimento e centro vão ser estudadas, bem como diferentes materiais. O material a ser utilizado na secção central vai ser constituído por uma mistura de uma matriz polimérica (30% (m/m)) e um *PCM* (70% (m/m)), onde este se encontrará aprisionado. De modo a conferir melhores características à fibra e principalmente para evitar a possível migração dos *PCM* para o exterior ao longo das utilizações utiliza-se um polímero de revestimento. (Mollah, 2009; Dugan e Kuckhoff, 2007). A seleção dos polímeros utilizados é apresentada no capítulo seguinte.

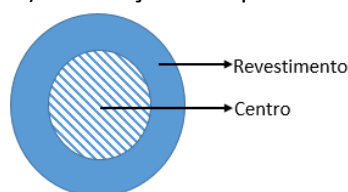


Figura 6 - Esquema representativo de uma geometria de secção transversal sheath-core de uma fibra bi-componente.

2.5. Polímeros

Selecionaram-se preferencialmente polímeros que já são usados em fibras têxteis, sendo todos estes sintéticos e podendo ser extrudidos por *melt spinning*.

O polímero base encontra-se no centro da fibra, sendo um dos seus objetivos principais modificar a viscosidade do material do centro, visto que a parafina tem viscosidade muito baixa. Materiais com baixa viscosidade são difíceis ou mesmo impossíveis de extrudir e também as diferenças entre as viscosidades dos componentes da fibra bi-componente dificulta este processo. Assim, escolheu-se como polímero base o polietileno que é uma poliolefina compatível com o *PCM*, que apresenta um ponto de fusão abaixo da temperatura de degradação do *PCM*, o que permite um processo de composição estável e que a sua densidade se encontre entre 890 e 950 kg/m³. O polímero base e o *PCM* devem ser mais de 90% (m/m) do material de centro. (Estep, 2010; Mollah, 2009; Dugan e Kuckhoff, 2007; Nihlstrand, et al., 2011)

Quanto ao polímero de revestimento selecionou-se um material que não se dissolva no *PCM* a temperaturas acima do seu ponto de fusão, não se dissolvendo o material de revestimento nos *PCM* nem vice-versa. Este facto vai evitar a migração de *PCM*, tal como a sua elevada densidade. Para a seleção deste material outro dos critérios a ter em conta é a razão entre a viscosidade do material de centro (η_1) e o polímero de revestimento (η_2) tem de se encontrar entre 0,1 e 10 (viscosidade complexa com a frequência angular de 10 rad/s, medidas à temperatura de extrusão). Os polímeros que melhor se adequam a esta aplicação são o polietileno de tereftalato (PET), o polibutileno de tereftalato (PBT), as poliamidas (PA) e o fluoreto de polivinilideno (PVDF). (Estep, 2010; Mollah, 2009; Dugan e Kuckhoff, 2007; Nihlstrand, et al., 2011)

Para todos os materiais vários parâmetros foram tidos em conta, como as temperaturas de fusão e degradação cruciais para definir a janela de processamento, de modo as que as perdas de *PCM* fossem as menores possíveis. O índice de fluidez (MFI) foi outro parâmetro tido em conta de modo a conhecer-se o comportamento em termos de fluidez tanto dos polímeros como das diferentes composições produzidas.

2.6. Aditivos

A utilização de aditivos não se encontra no âmbito do projeto, contudo pela pesquisa efetuada é de salientar que o uso de estabilizantes térmicos, quer para facilitar o processamento e/ou reduzir a inflamabilidade da parafina, quer de aditivos para melhorar a condutividade e as características têxteis da fibra são de pontos de grande interesse a abordar no desenvolvimento de fibras multicomponentes. (Nihlstrand, et al., 2011; Cai, et al., 2007; Rao e Zhang, 2010)

2.7. Composição de polímeros por extrusão

A composição de polímeros por extrusão é o primeiro passo para a produção de fibras multicomponentes, pois é através deste procedimento que se produz o material da secção central da fibra, composto por polímero base e *PCM*. Segundo a pesquisa bibliográfica, a relação dos materiais a utilizar no centro poderá ser até 70% (m/m) de *PCM* e 30% (m/m) de polímero base. Os materiais são adicionados à extrusora, no caso do polímero no estado sólido e da parafina no estado líquido, sendo misturados pelo fuso e solidificando á saída da fieira por arrefecimento que poderá ser dado por diferentes meios (água, convecção de ar, etc.) A temperatura do processo deverá estar acima da temperatura de fusão do polímero base, contudo deve-se ter sempre em consideração a temperatura de degradação da parafina. Após a extrusão, o material é granulado no tamanho mais adequado e é armazenado. (Dugan e Kuckhoff, 2007; Nihlstrand, et al., 2011))

2.8. Extrusão de Fibras - *Melt-Spinning*

Após a composição da secção central da fibra, é realizado o *melt spinning* (Figura 7), que consiste na fusão de um ou mais polímeros por extrusão, sendo estes materiais conduzidos por linhas de distribuição até à cabeça de extrusão ou fieira (*spinneret*). Os fluxos de diferentes materiais são obtidos através de bombas doseadoras de fluxo, podendo desta forma controlar a quantidade de cada componente na fibra. As cabeças de extrusão de fibras são compostas por um conjunto de filtros e placas furadas de espessura e dimensões variáveis e com um número de orifícios variáveis consoante o tipo de fibra e sua aplicação. O material de centro e polímero de revestimento são fundidos em extrusoras diferentes, entrando primeiro na fieira o polímero de revestimento e também saindo em último, para proteger a parte central da fibra. (Dugan e Kuckhoff, 2007)

Quando os filamentos saem da fieira, estes solidificam através de uma coluna de ar de arrefecimento e são conduzidos aos diversos rolos de estiramento. A etapa do estiramento é crucial para as propriedades têxteis do produto final pois é nesta fase que as cadeias moleculares adquirirem orientação na direção do eixo da fibra aumentando a resistência mecânica e estabilidade térmica. Sendo posteriormente bobinadas e armazenadas.

Os parâmetros essenciais para este processo são a seleção de materiais, a temperatura de processo, a velocidade de rotação da bomba, a pressão na fieira, o diâmetro da fieira e número de furos, a velocidade de puxo do fio, a razão de estiramento, a temperatura de estiramento e a razão de relaxamento.

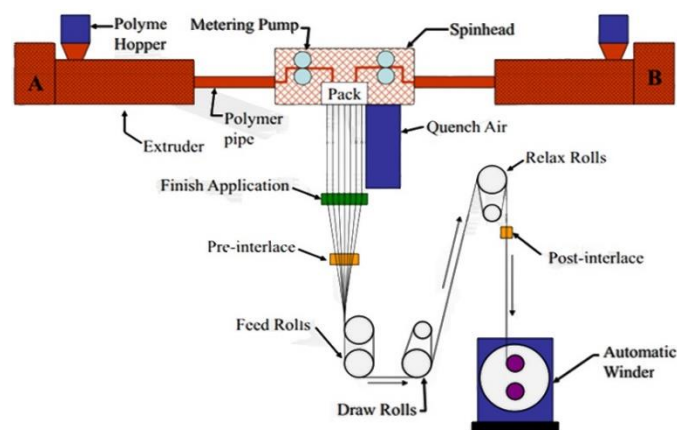


Figura 7 - Esquema do melt-spinning. (Hills, Inc., 2013)

A indústria têxtil é uma das mais antigas e complexas, os principais processos envolvidos nesta indústria são os seguintes: a produção de fios, a produção de tecidos, a tinturaria e os acabamentos, através do qual se transformam fibras naturais ou manufaturadas em diversos produtos. (Karacapilidis e Pappis, 1996; Platzer, 2013; International Finance Corporation, 2007)

No caso do trabalho desenvolvido pretende-se obter fibras sintéticas sob a forma de filamentos contínuos, que podem ser usados diretamente ou sofrendo os seguintes processos: torção e texturização. (Platzer, 2013; International Finance Corporation, 2007)

A produção de tecidos tem duas técnicas principais: a tecelagem e a tricotagem. Na tecelagem é necessário um tear onde ocorre o entrelaçamento de dois sistemas de fios paralelos, a trama e a teia, em ângulo reto. As operações que suportam a tecelagem são a urdissagem, a encolagem e a montagem do tear. A tricotagem consiste no cruzamento organizado de fios, com o auxílio de agulhas, formando uma malha com propriedades específicas. (Karacapilidis e Pappis, 1996; International Finance Corporation, 2007; Troficolor)

Por fim, os acabamentos têm como objetivo melhorar a aparência dos tecidos, a sua durabilidade, a sua manutenção, bem como outras propriedades que acarretem valor acrescentado para o produto final. Esta etapa inclui processos como o tingimento, a estampagem, o branqueamento, entre outras. Podendo o tecido ser, neste ponto, usado para as diferentes aplicações possíveis. (Platzer, 2013; International Finance Corporation, 2007; Troficolor)

2.9. Métodos de Avaliação e Caracterização de Materiais e Produtos

2.9.1. Reologia Capilar

A reologia capilar permite o estudo de materiais poliméricos a altas taxas de corte acima de 10^1 s^{-1} , o que permite avaliar a viscosidade dos materiais durante o processo de extrusão. No estudo de polímero para a extrusão de fibras a temperatura para se determinar a viscosidade deve ser a temperatura entre a saída da

bomba e a entrada da fieira. No reómetro capilar, o polímero é acondicionado termicamente e posteriormente vai ser empurrado por um pistão, escoando através de um capilar de raio e altura conhecidos, que podem ser alterados consoante as especificações do estudo. As condições de cada ensaio devem ser definidas inicialmente para melhor se adequarem ao produto a analisar e ao processamento que vai sofrer.

Esta análise permite compreender o mecanismo de escoamento, o seu efeito nas propriedades do produto final e detetar possíveis erros e defeitos originados pelas altas taxas de corte a que o material irá estar sujeito durante o processo podendo deste modo otimizar as variáveis.

2.9.2. Índice de Fluidéz (MFI ou MFR)

O índice ou taxa de fluidez (MFI - *Melt Flow Index* ou MFR – *Melt flow Rate*) permite medir a fluidez pontual do polímero. Este teste rege-se segundo a norma ASTM D 1238, sendo composto por um cilindro vertical com um capilar de dimensões *standard* no final, um pistão e pesos. A norma estabelece os tempos e temperaturas de aquecimento, os pesos e o diâmetro e comprimento do cilindro e do capilar. Antes de realizar o ensaio ocorre um pré-aquecimento, para que quando o pistão seja solto este force o material fundido a fluir, saindo pelo capilar. O material que sai pela matriz é cortado periodicamente e pesado, sendo normalizado para o número de gramas que seriam extrudidas em 10 minutos (g/10 min). Os valores típicos de MFI das poleofinas para a extrusão de fibras variam entre 25 e 35 g/10min. (Tinius Olsen)

O MFI, apesar de não representar as condições de extrusão de fibras, permite verificar a influência da composição do polímero na capacidade de fluir e assim adaptar as condições de processamento.

2.9.3. Termogravimetria (TGA)

A análise termo gravimétrica (TGA - *Thermogravimetric Analysis*) monitoriza a variação de massa das amostras em função do tempo ou temperatura, numa atmosfera controlada, quando submetida a um programa de temperatura determinado. Na TGA o cadinho e a amostra são sujeitos ao programa de temperaturas selecionado e em atmosfera controlada, sendo registado as variações de massa. A atmosfera na TGA pode ser inerte ou reativa consoante as características do material a analisar e os objetivos pretendidos. A TGA permite determinar a temperatura ou tempo a que se dá o início de degradação de um material, estabelecendo-se assim as temperaturas máximas de processamento. Os equipamentos de TGA podem ter balanças verticais, onde a amostra fica pendurada na balança, ou horizontais. (PerkinElmer, Inc, 2010; ÖNER)

2.9.4. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC - Differential Scanning Calorimetry) é uma técnica analítica que mede a variação do fluxo de calor em função da temperatura num ambiente controlado. Permite determinar as temperaturas e entalpias de fusão, cristalização e de transição vítrea dos materiais e fazer uma análise qualitativa e quantitativa sobre as mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos ou exotérmicos. Nesta análise são utilizados uma referência, normalmente um cadinho vazio, e uma amostra de massa conhecida noutro cadinho, em simultâneo. O equipamento traça as curvas de DSC dos materiais analisados através das diferenças de fluxo de calor detetadas, a partir das quais se pode determinar as temperaturas e entalpias de fusão, cristalização e de transição vítrea dos materiais. Os resultados obtidos são essenciais para o processamento de polímeros e sua avaliação. (Memom, 2014; PerkinElmer, Inc)

2.9.5. Microscopia Ótica (MO)

A microscopia ótica (MO) permite avaliar parâmetros como a morfologia, a transparência e opacidade, a cor (refletida e transmitida), os índices de refração, o polimorfismo entre outros, a partir da observação da amostra num microscópio ótico. (Rack)

2.9.6. Ensaaios Mecânicos

Estes testes são cruciais para análise do produto final pois permitem avaliar as propriedades mecânicas deste, para que posteriormente não ocorram falhas quando estes estão sujeitos a forças ou cargas na sua utilização. Alguns dos testes possíveis são os ensaios de tração, os ensaios de compressão, os ensaios de rigidez, e os ensaios de impacto. No caso de filamentos têxteis os parâmetros mais importantes são a força e o alongamento á rotura. (Instituto Superior Técnico)

2.9.7. Avaliação da performance do produto final

Os tecidos produzidos têm de apresentar um comportamento especial, visto as suas fibras conterem *PCM*, deste modo a resposta dos tecidos a diferentes temperaturas tem de ser observada e comparada com tecidos que não têm na sua composição *PCM*. Para esta avaliação existem diferentes técnicas e métodos, como por exemplo: os ensaios com manequins, as imagens de infravermelho, o *togmeter*, a alambeta, o *skin model* e os ensaios de uso controlado. (L. Hes, 2008; Uttam, 2012; Ibarra-Castanedo, et al.; L. Hes)

As técnicas mais adequadas são o *skin model* e a termografia de infravermelho (IR), devido à disponibilidade destas no CeNTI e CITEVE, a serem referenciadas na literatura e a facilidade das técnicas e do controlo das variáveis.

O *skin model* ou *sweating guarded-hotplate test* consiste numa ferramenta de avaliação do desempenho de um têxtil, que simula a transferência de calor e massa que ocorrem na pele. Pode simular-se estas transferências em conjunto ou separadamente, consoante os objetivos definidos para o produto a avaliar. A

utilização deste método baseia-se na colocação de um tecido sobre uma placa de metal que é aquecida e perfurada. (ISO 11092:1993, 1993)

A termografia de infravermelho permite avaliar visualmente as diferenças entre tecidos com *PCM* e um tecido referência, que não contem *PCM*, quantificando o tempo que leva esta transição, através de uma câmara de infravermelho. (Ibarra-Castanedo, et al.)

2.9.8. Solidez à lavagem

A solidez à lavagem é um método que permite avaliar o efeito das lavagens convencionais nos tecidos, que tem como base a ISO 6330, definindo o tipo de máquina, o detergente, as temperaturas, a centrifugação, bem como o modo de secagem, de modo a uniformizar as lavagens. (ISO 6330:2000, 2000) Avalia-se o comportamento dos tecidos produzidos, ou seja, se haverá perda de *PCM* com o aumento dos ciclos de lavagem ou pelo contrário se estes se mantêm.

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

Os materiais selecionados para a síntese das fibras multicomponentes com efeito de regulação térmica são enumerados de seguida.

- PCM

As características das parafinas selecionadas estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - Principais propriedades dos PCM selecionados

| PCM | Temperatura de fusão (°C) | Capacidade de armazenamento de calor (kJ/kg) | Expansão (%) |
|------|---------------------------|--|--------------|
| PCM1 | 18 - 23 | 134 | 14 |
| PCM2 | 27 - 29 | 245 | 12,5 |
| PCM3 | 34 - 36 | 240 | 12 |

- Polímero de Centro

O HDPE é uma poliolefina que possui um MFI de 18 g/10 min, a 190 °C e 21,6 kg, uma densidade a 23 °C de 952kg/m³ e temperaturas de processamento que podem variar entre 180 e 240 °C. Este foi cedido pela Repsol.

- Polímero de Revestimento

O polímero de revestimento é o polibutileno tereftalato (PBT), um poliéster, com uma temperatura de processamento entre 240 e 260 °C e uma densidade de 1310 kg/m³.

3.2. Reologia Capilar

A reologia capilar foi efetuada aos materiais poliméricos utilizados na produção das fibras com o objetivo de verificar e compreender o comportamento reológico dos diferentes materiais. O equipamento disponível no CeNTI para realizar estes ensaios é o *Rosand RH2000 Capillary Rheometer* da *Malvern*, que pode se observado na Figura 8. As condições de ensaio para cada material foram estabelecidas de acordo com os parâmetros do processo de extrusão de fibras, realizando-se 8 estágios com a taxa de corte de 100 a 5000 s⁻¹.



Figura 8 - Rosand RH2000 Capillary Rheometer.

3.3. Composição de Polímeros

Nesta etapa do projeto, foi utilizada uma extrusora de duplo fuso da *Rondol Technology Ltd, 21 mm Twinscrew* ($L/D = 25:1$), como se pode observar na Figura 9, onde estão representados os diferentes elementos do fuso. Para além da extrusora, foi necessário uma bomba peristáltica da ISMATEC, Figura 10, e uma placa de aquecimento para dosear as parafinas para a extrusora. Após testadas diversas condições de operação para composição de polímeros por extrusão, optou-se por manter a velocidade de rotação do duplo fuso entre 150 e 200 rpm. Em todos os ensaios o torque variou entre 40 e 50% e a pressão entre 10 e 20 bar, valores que são bons indicadores da estabilidade do processo. Quanto às temperaturas as zona 1, zona 2 e zona 3 mantiveram-se a 170 °C para todas as composições, enquanto que para a zona 4 e fieira as temperaturas passaram, nas duas últimas composições produzidas, de 170 e 175 °C para 175 e 185 °C, respetivamente. As composições testadas variaram entre 40% de *PCM* e 60% de *PCM*, em massa, sendo a última a quantidade máxima de *PCM* que se pode adicionar com o equipamento utilizado, devido aos caudais mínimos e máximos dos doseadores. Todas as amostras foram armazenadas num frigorífico sem serem secas para evitar fusão de *PCM*, garantindo assim que as perdas fossem reduzidas ao mínimo possível.



Figura 9 - Esquema da extrusora de duplo fuso utilizada.



Figura 10 - Bomba peristáltica.

3.4. Índice de Fluidez (MFI)

A medição do MFI foi efetuada no *Melt Flow Modular Line*, CEAST da ISAZA, Figura 11. As condições de análise das composições do centro da fibra (HDPE e PCM) consistiram num tempo de pré-aquecimento de 120 s, a uma carga de 2,16 kg e a uma temperatura de 190 °C. Para os polímeros, as condições de ensaio foram as indicadas pela ficha técnica dada pelo fornecedor.



Figura 11 - *Melt Flow Modular Line*.

3.5. Extrusão de fibras - *Melt Spinning*

No *melt spinning* utilizou-se uma extrusora tricomponente da *Hills Inc.*, podendo-se observar o seu esquema na Figura 12. A fiação possui 36 orifícios, de 0,6 mm de diâmetro e através da sua configuração produziram-se fibras com 3 anéis concêntricos, onde as duas camadas exteriores são compostas pelo mesmo polímero de revestimento, de modo a que a composição do centro passe pela extrusora mais pequena, extrusora A, diminuindo as perdas de PCM ao longo do fuso.

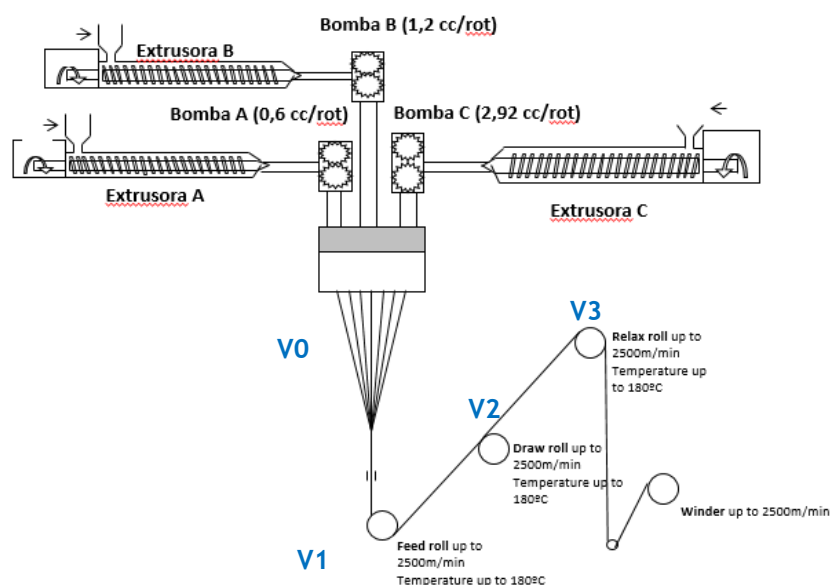


Figura 12 - Esquema da extrusora tricomponente disponível no CeNTI, da Hills Inc.

As temperaturas médias utilizadas ao longo do processo de *melt spinning* para todas as fibras, Tabela 5, foram definidas consoante as informações dos fornecedores, os resultados obtidos ao longo do trabalho e ajustes efetuados para minimizar a degradação dos materiais e manter boa estabilidade do fluxo de material.

Tabela 5 - Perfil de temperaturas médio para os ensaios realizados

| | | Temperatura média medida (°C) | Desvio Padrão | Coefficiente de variação |
|-------------|------------------------|----------------------------------|------------------|-----------------------------|
| Extrusora A | Zona de Alimentação | 26,4 | 0,3 | 1,1% |
| | Zona 1 | 146,0 | 1,3 | 0,9% |
| | Zona 2 | 158,5 | 1,0 | 0,6% |
| | Zona 3 | 163,9 | 0,8 | 0,5% |
| | Bomba de fluxo | 166,1 | 3,7 | 2,3% |
| | Fundido | 165,7 | 8,9 | 5,4% |
| | Linha de transferência | 241,8 | 1,6 | 0,7% |
| Extrusora B | Zona de Alimentação | 19,1 | 0,4 | 2,3% |
| | Zona 1 | 198,4 | 2,1 | 1,0% |
| | Zona 2 | 249,9 | 1,7 | 0,7% |
| | Zona 3 | 250,9 | 3,4 | 1,4% |
| | Bomba de fluxo | 259,9 | 0,2 | 0,1% |
| | Fundido | 221,6 | 1,5 | 0,7% |
| | Linha de transferência | 250,9 | 1,6 | 0,6% |
| Extrusora C | Zona de Alimentação | 19,0 | 0,3 | 1,4% |
| | Zona 1 | 236,1 | 5,0 | 2,1% |
| | Zona 2 | 245,0 | 3,8 | 1,6% |
| | Zona 3 | 243,4 | 2,3 | 0,9% |
| | Zona 4 | 260,2 | 0,4 | 0,2% |
| | Bomba de fluxo | 260,1 | 0,1 | 0,1% |
| | Fundido | 240,0 | 0,8 | 0,3% |
| | Linha de transferência | 247,8 | 3,1 | 1,3% |
| Fieira | | 245,2 | 1,6 | 0,7% |

A velocidade da bombas de cada extrusora, Tabela 6, permite estabelecer a razão entre a percentagem de revestimento e material de centro, fator crucial para o projeto pois pretende-se ter a maior quantidade de PCM possível na fibra, mas mantendo sempre as características necessárias para que o filamento possa ser estirado.

Tabela 6 - Velocidades, capacidade, densidades e débitos para uma fieira com 36 orifícios de 0,6 mm de diâmetro

| | Extrusora | Velocidade da Bomba (rpm) | σ | Coefficiente de variação | Capacidade da Bomba (cc/rot) | Densidade (g/cm ³) | Débito (cm ³ /min) | Débito (g/min) |
|-----------------------------------|-----------|---------------------------|----------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------|
| Fibra 1_PCM1 e Fibra 3_PCM2 | A | 45,00 | 0,00 | 0% | 0,60 | 0,70 | 27,0 | 18,9 |
| | B | 7,00 | 0,00 | 0% | 1,20 | 1,31 | 8,4 | 11,0 |
| | C | 2,88 | 0,03 | 1% | 2,92 | 1,31 | 8,4 | 11,0 |
| Fibra 2_PCM1 e Fibra 4_PCM2 | A | 40,00 | 0,00 | 0% | 0,60 | 0,70 | 24,0 | 16,8 |
| | B | 5,00 | 0,01 | 0% | 1,20 | 1,31 | 6,0 | 7,9 |
| | C | 2,03 | 0,04 | 2% | 2,92 | 1,31 | 5,9 | 7,8 |

Na Tabela 7 estão descritas as pressões médias registadas na fieira, que permitem avaliar o comportamento do processo de extrusão.

Tabela 7 - Pressão média na fieira

| | Extrusora | Pressão da fieira (bar) | Desvio Padrão | Coefficiente de variação |
|-----------------------------------|-----------|-------------------------|---------------|--------------------------|
| Fibra 1_PCM1 e Fibra 3_PCM2 | A | 36,0 | 2,8 | 8% |
| | B | 37,5 | 2,1 | 6% |
| | C | 54,0 | 4,2 | 8% |
| Fibra 2_PCM1 e Fibra 4_PCM2 | A | 33,5 | 0,7 | 2% |
| | B | 29,0 | 4,2 | 15% |
| | C | 46,5 | 0,7 | 2% |

O estiramento é uma etapa crucial para se obterem fibras com propriedades mecânicas adequadas, deste modo determinaram-se a razão de estiramento do fundido ($V1/V0$), a razão de estiramento a frio ($V2/V1$) e razão de relaxamento ($V3/V2$) para cada fibra produzida, como se pode na Tabela 8.

Tabela 8 - Velocidades do filamento e respetivas razões

| | V0 (m/min) | V1 (m/min) | V2 (m/min) | V3 (m/min) | V1/V0 | V2/V1 | V3/V2 |
|--------------|------------|------------|------------|------------|-------|-------|-------|
| Fibra 1_PCM1 | 4,3 | 300,0 | 1049,9 | 1044,9 | 69,8 | 3,5 | 0,995 |
| Fibra 2_PCM1 | 3,5 | 300,0 | 699,8 | 694,5 | 84,9 | 2,3 | 0,992 |
| Fibra 3_PCM2 | 4,3 | 300,0 | 1049,9 | 1044,7 | 69,6 | 3,5 | 0,995 |
| Fibra 4_PCM2 | 3,5 | 300,0 | 1049,9 | 1044,7 | 85,2 | 3,5 | 0,995 |

3.6. Termogravimetria (TGA)

Os ensaios de termogravimetria tiveram como objetivos principais determinar a temperatura de início da degradação do material e o tempo até ocorrer degradação a temperatura constante, ou seja, ensaios dinâmicos e isotérmicos, respetivamente. O equipamento utilizado foi o *Pyris 1 TGA*, da *Perkin Elmer*®, disponível nas instalações do CeNTI, Figura 13. Para todos os ensaios, utilizou-se uma atmosfera inerte de azoto. No caso dos ensaios dinâmicos, a velocidade de varrimento foi de 20 °C/min num intervalo entre a temperatura ambiente e 650 °C, aproximadamente. Em cada ensaio dinâmico pode-se observar a sua primeira derivada para que deste modo seja mais fácil avaliar a velocidade de perda de massa. Por outro lado, os ensaios isotérmicos procederam a 230 e 270 °C, num intervalo mínimo de 15 minutos.



Figura 13 - *Pyris 1 TGA*, da *Perkin Elmer*®.

3.7. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A análise do fluxo de calor em função da temperatura foi realizada no *Diamond DSC* da *Perkin Elmer*®, Figura 14, a fim de se determinar as temperaturas das mudanças de fase e as entalpias de fusão/cristalização das diferentes composições e materiais. Os diversos ensaios foram realizados com velocidades de varrimento entre 5 e 20 °C/min e numa gama alargada de temperaturas, entre -90 e 300 °C.

Os ensaios foram realizados segundo um método interno do CeNTI baseado na norma ISO 11357-3 “*Plastics – Differential Scanning Calorimetry (DSC) – Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization*”. Este método consiste na realização de um primeiro aquecimento para eliminação da história térmica do material seguido de um arrefecimento e de outro aquecimento para determinação das temperaturas e entalpias de fusão e cristalização. Entre estas etapas de análise dinâmica é efetuada uma isotérmica à temperatura de ensaio durante 5 minutos para estabilização do equipamento.



Figura 14 - *Diamond DSC, Perkin Elmer®*.

3.8. Microscopia Ótica

A microscopia ótica permitiu adquirir imagens da estrutura da fibra, através do microscópio ótico *Leica DM2500 M*, Figura 15, com a câmara digital *Leica DFC 420* e processadas no *software Leica Application Suite v. 3.1.0*. A ampliação selecionada para a aquisição das imagens foi de 200x.



Figura 15 - Microscópio ótico.

3.9. Ensaios Mecânicos

Na determinação da massa linear efetuaram-se pelo menos 2 pesagens de 100 m medidos no *electronic wrap reel* da *Mesdan*, Figura 16, a cada uma das diferentes fibras produzidas. Estas medições realizaram-se de acordo com as normas EN ISO 2060, ASTM D 1907 e ASTM D 2260-BS2010.



Figura 16 - Sistema de determinação da massa linear de fibras/fios.

Os ensaios mecânicos efetuados às fibras produzidas foram realizados no *Textechno Statimat M Equipment*, que se encontrava no Citeve, Figura 17, com base na norma EN ISO 2062:2009. Para cada fibra foram

analisadas 5 amostras com um comprimento médio de 250 mm, a uma velocidade de alongamento de 250 mm/min e uma célula carga de 10 N.



Figura 17 - Equipamento utilizado para os ensaios mecânicos.

3.10. Avaliação da performance - Termogravimetria de Infravermelho

A termogravimetria de infravermelho consistiu num estudo comparativo entre as bobinas das fibras produzidas e uma bobine controlo de uma fibra de poliéster que não contenha *PCM*, através da gravação de imagens com a câmara *Thermovision™ A-Series*, da *FLIR® SYSTEM*, e análise no *software ThermaCAM™ Researcher Professional*. Dado que a temperatura ambiente na altura das medições rondava os 25 °C foi necessário adaptar os ensaios para que as suas mudanças de fase fossem observadas, ou seja, para que fossem atingidas as temperaturas de fusão e/ou cristalização. Assim, a gravação das imagens foi feita à temperatura ambiente mas com 2 condições iniciais diferentes consoante a fibra:

- as bobines das fibras com parafina *PCM2* a analisar foram colocados numa estufa a 45 °C, durante cerca de 45 min,
- as bobines das fibras com parafina *PCM1* a analisar foram colocados num frigorífico a 12 °C, durante cerca de 45 min.

O tempo mínimo de cada ensaio foi de 40 min.

4. Resultados e Discussão

4.1. Reologia Capilar

Na Figura 18 pode-se observar os resultados da reologia capilar ao HDPE, a 230 °C, e ao PBT, a 260 °C.

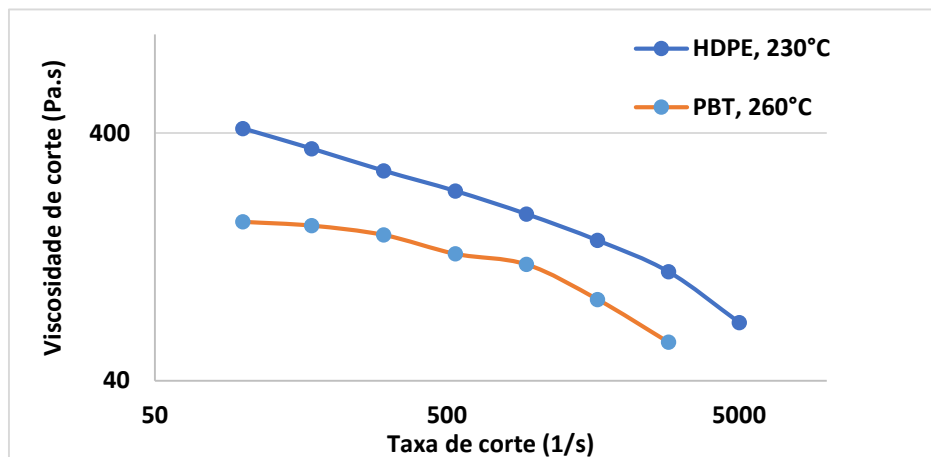


Figura 18 - Representação gráfica da viscosidade de corte em função da taxa de corte obtido por reologia capilar.

Ambos os polímeros apresentam um comportamento pseudoplástico, ou seja, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de corte. Na Figura 18 as duas linhas encontram-se afastadas devido às diferentes temperaturas dos ensaios mas com o aumento da temperatura do ensaio do HDPE seria de esperar um perfil similar entre ambas. Este efeito seria causado pela diminuição da viscosidade do HDPE. Contudo, o objetivo seria realizar posteriormente os ensaios de reologia às composições produzidas, o que a 260 °C ou a 230 °C, levaria à degradação das parafinas, como comprovado por ensaios de TGA. Assim, não se prosseguiram os ensaios de reologia.

4.2. Composição de Polímeros

As composições preparadas segundo o procedimento descrito anteriormente podem ser observadas na Tabela 9. Estas foram obtidas através do controlo do caudal de parafina dado pela velocidade da bomba peristáltica e a quantidade de polímero debitado pelo doseador de grão. As respetivas retas de calibração encontram-se no Anexo A.

Iniciou-se a etapa de composição com a parafina PCM1, testando-se várias condições de processamento e as diversas composições. Deste modo selecionou-se a composição de 60% (m/m) de parafina, como sendo a mais estável em termos de processo, visto que para maiores percentagens de *PCM* verificou-se acumulação deste na zona de alimentação do fuso, o que levaria a uma distribuição menos uniforme do *PCM* no polímero. Todavia, para composições com percentagens inferiores a 40% (m/m) de *PCM* seria de esperar um impacto inferior em termos de termorregulação, pelo que se optou por não realizar composições abaixo desta

percentagem. Para avaliar a reprodutibilidade e otimização do processo a composição com 60% de parafina PCM1 foi reproduzida posteriormente.

O processo foi repetido para os restantes *PCM*, contudo os mesmos problemas foram verificados, não sendo possível efetuar composições superiores a 60% (m/m) de parafina. Assim, optou-se por apenas produzir composições de 60% (m/m) de parafina PCM2 e PCM3, visto este processo estar otimizado e esta ser a composição máxima.

Realizou-se um ensaio de extrusão com HDPE puro para que todas as análises feitas às composições fossem comparáveis com o polímero, visto que este sofreu processamento idêntico, como também para a seleção das condições processuais da composição por extrusão.

Tabela 9 - Composições preparadas por extrusão

| Parafina | Polímero | Débito Parafina (g/min) | Parafina % (m/m) | Débito Polímero (g/min) | Polímero % (m/m) |
|----------|----------|-------------------------|------------------|-------------------------|------------------|
| - | HDPE | 0 | 0 | 7,8 | 100 |
| PCM1 | HDPE | 11,7 | 60 | 7,8 | 40 |
| PCM1 | HDPE | 7,8 | 50 | 7,8 | 50 |
| PCM1 | HDPE | 13,6 | 40 | 20,3 | 60 |
| PCM1 | HDPE | 11,7 | 60 | 7,8 | 40 |
| PCM2 | HDPE | 10,9 | 60 | 7,8 | 40 |
| PCM3 | HDPE | 10,9 | 60 | 7,8 | 40 |

De forma a garantir a estabilidade e reprodutibilidade do processo, ao longo de todos os ensaios vários parâmetros associados ao processo de extrusão foram monitorizados. Nomeadamente, o torque variou entre 40 e 50% e a pressão entre 10 e 20 bar, sendo estes bons indicadores de como o material se encontrava completamente fundido e a ser corretamente transportado ao longo dos fusos, sem sobre esforço do equipamento.

4.3. Índice de Fluidéz (MFI)

O estudo da taxa de fluidez iniciou-se pela análise do polímero base. As condições para o HDPE consistiram numa carga de 21,6 kg, temperatura de 190 °C e tempo de pré-aquecimento de 120 s, obtendo-se um MFI de 22,9 g/10min, sendo concordante com o valor da ficha técnica dada pelo fornecedor. Porém ao realizar-se o ensaio com uma carga de 2,16 kg, devido à elevada viscosidade do HDPE, o tempo de ensaio foi demasiado longo pelo que não foi concluído, havendo assim necessidade de utilizar o valor da ficha técnica, a amarelo na Figura 19, para comparação com as composições produzidas. Visto que o valor do MFI do HDPE com uma carga 21,6 kg está concordante com a ficha técnica do material, estes valores são ser comparáveis.

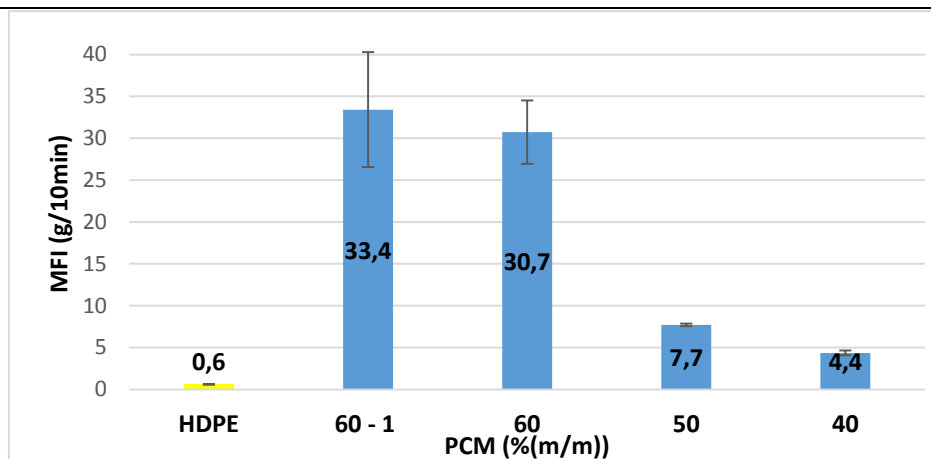


Figura 19 - Representação gráfica do MFI das diferentes composições com Parafina PCM1.

Os resultados do MFI para as composições de parafina PCM1 encontram-se na Figura 19 a azul, as duas composições de 60% (m/m) de parafina PCM1 apresentam valores de MFI semelhantes e superiores às das composições com 50% (m/m) e 40% (m/m) de parafina PCM1. Pela Figura 19 pode-se observar que com a diminuição da percentagem mássica de parafina há uma diminuição do MFI. Este facto deve-se à baixa viscosidade e peso molecular das parafinas em comparação com o polímero usado na composição do centro. Todos os valores de MFI das composições são superiores ao valor do HDPE puro. (Robaidi, 2013) Através da mistura dos dois materiais consegue-se aumentar a viscosidade do *PCM*, tornando o material do centro da fibra mais fluído do que o polímero puro, podendo este encontrar-se mais próximo da gama de valores típicos para a extrusão de fibras (*melt spinning*). Deste modo, das quatro composições testadas, as duas composições com 60% (m/m) de parafina PCM1 são as mais adequadas para o *melt spinning*.

Na Figura 20 encontra-se a análise comparativa do MFI das composições com 60% (m/m) das três parafinas seleccionadas, realizados todos os ensaios nas mesmas condições.

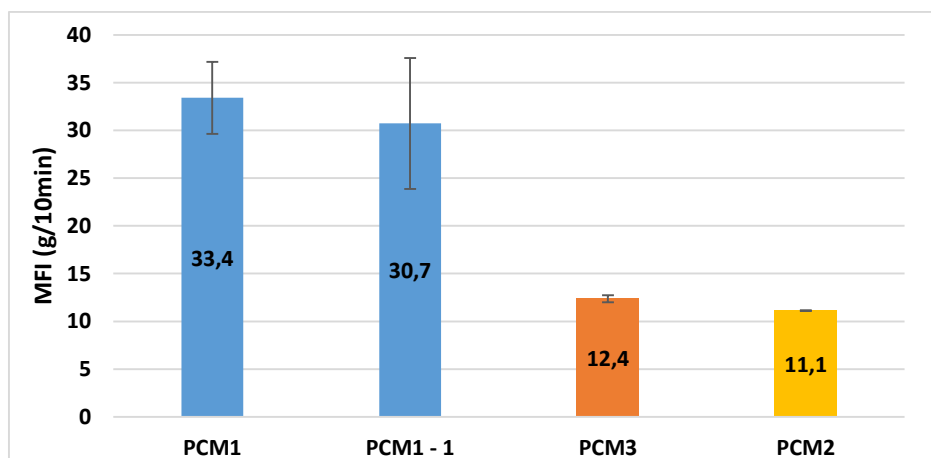


Figura 20 - Representação gráfica do MFI das composições com 60% (m/m) de PCM1, PCM2 e PCM3.

O valor do MFI das composições com PCM2 e PCM3 são bastante próximos, porém os valores das composições com parafina PCM1 são muito superiores. Este facto pode dever-se a não ser conhecida a composição das parafinas seleccionadas podendo existir alguma interação da parafina com o HDPE, como por exemplo em algumas misturas de parafinas são adicionadas glicerinas para aumentar o valor da entalpia e

na sua presença o MFI tende a diminuir devido à formação de ligações cruzadas. (Robaidi, 2013) Os grãos das composições produzidas apesar de serem processados de igual modo, na parafina PCM1 apresentavam vestígios de parafina na superfície, o que também pode ter funcionado como agente lubrificante afetando os ensaios.

Os resultados de forma mais detalhada encontram-se no Anexo B.

4.4. Extrusão de fibras - *Melt Spinning*

Através do controlo das condições operacionais da extrusora, descritos na secção anterior, conseguiram-se obter as composições observadas na Tabela 10, pelas razões entre o débito da bomba de um material e o débito total. No Anexo C encontra-se a tabela mais detalhada. Estes resultados vão ser confirmados com ensaios de MO, DSC e ensaios mecânicos.

Tabela 10 - Composição das fibras produzidas

| Fibra | Centro % (m/m) | PCM % (m/m) | HDPE % (m/m) | PBT % (m/m) |
|--------------|----------------|-------------|--------------|-------------|
| Fibra 1_PCM1 | 48% | 29% | 19% | 52% |
| Fibra 2_PCM1 | 54% | 32% | 22% | 46% |
| Fibra 3_PCM2 | 45% | 27% | 18% | 55% |
| Fibra 4_PCM2 | 50% | 30% | 20% | 50% |

4.5. Termogravimetria (TGA)

O estudo dos materiais por TGA permitiu seleccionar as melhores condições de processamento, tendo-se iniciado pela análise das matérias-primas. No ensaio dinâmico ao HDPE, Figura 21, observa-se que perde aproximadamente 10% da sua massa até 500 °C e aos 525 °C a perda de massa é cerca de 90%, tendo uma velocidade máxima de perda de massa, fornecido pela DTG, de 55 %/min.

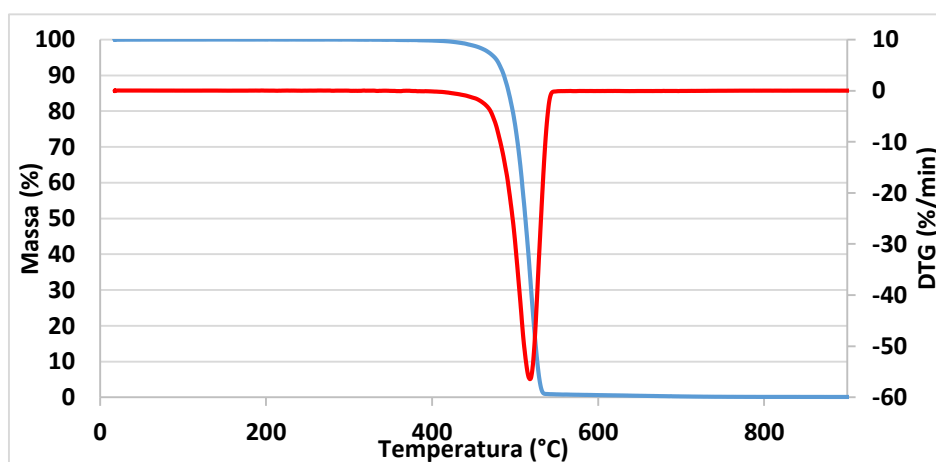


Figura 21 - Representação gráfica do ensaio dinâmico por TGA do HDPE, entre a temperatura ambiente e 900 °C, a 20 °C/min, em atmosfera de azoto. Derivada da percentagem em massa em ordem ao tempo em função da temperatura.

No ensaio dinâmico da parafina PCM1, Figura 22, observa-se que próximo dos 210 °C perde cerca 10% da sua massa e aos 295 °C a perda de massa é de 90%, tendo uma velocidade máxima de perda de massa, fornecido

pela DTG, de 35 %/min. Comparando as velocidades máximas de perda de massa do HDPE e da Parafina PCM1, observa-se que a parafina PCM1 apesar de se degradar a uma temperatura inferior à do HDPE esta apresenta uma velocidade de perda de massa menor, degradando-se mais lentamente permitindo o seu processamento próximo da temperatura de degradação.

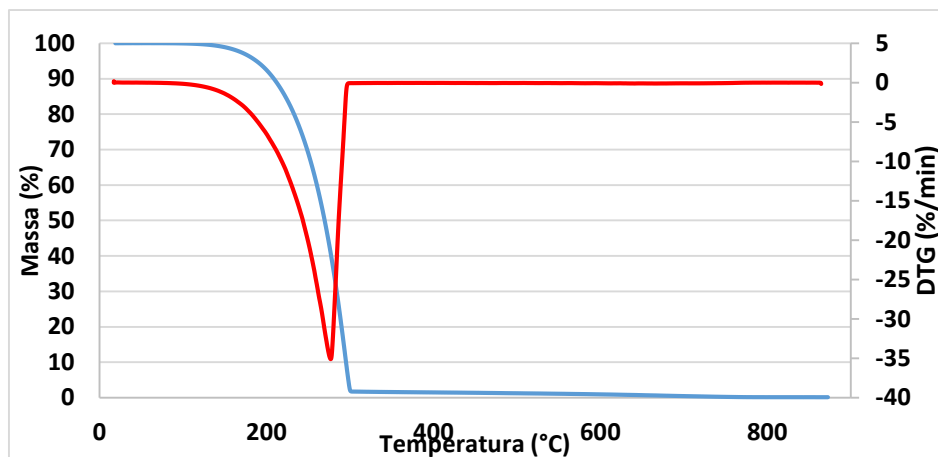


Figura 22 - Representação gráfica do ensaio dinâmico por TGA da Parafina PCM1, entre a temperatura ambiente e 900 °C, a 20 °C/min, em atmosfera de azoto. Derivada da percentagem em massa em ordem ao tempo em função da temperatura.

Comparando os ensaios dinâmicos da parafina PCM1 e o do HDPE, Figura 23, observa-se, como referido anteriormente, que a parafina PCM1 perde cerca de 10% da sua massa próximo dos 200 °C, enquanto que o HDPE inicia a sua degradação próximo dos 500 °C. Esta diferença condiciona o processo de produção visto que ao se utilizarem temperaturas superiores a 200 °C existem perdas de PCM. Como tal, usaram-se temperaturas de processo inferiores a 200 °C na composição por extrusão de modo a diminuir perdas de aditivo por degradação térmica.

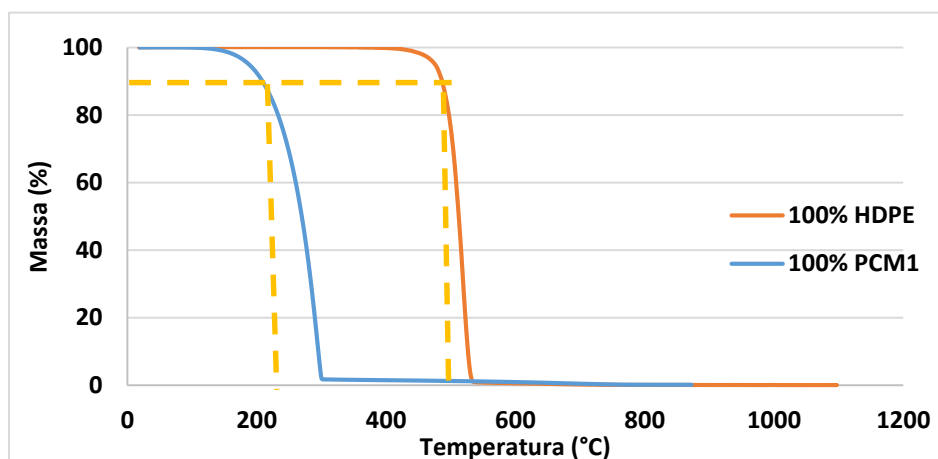


Figura 23 - Comparação dos resultados obtidos com os ensaios dinâmicos realizados à Parafina PCM1 e ao HDPE.

Com o ensaio isotérmico da parafina PCM1, Figura 24, pretendeu-se determinar quanto tempo este material estaria a 200 e a 230 °C sem que ocorressem perdas significativas de massa. Este facto é de grande importância, uma vez que as condições de processamento são limitadas pela temperatura de fusão mais elevada dos polímeros utilizados durante a extrusão de fibras, de forma a garantir as condições necessárias para a passagem da mistura pela fieira e a formação de fibras. Pela análise do gráfico, observa-se que existe

a tendência de para a maiores temperaturas se verificarem menores tempo são necessários para ocorrer perda de massa. Por exemplo, na isotérmica a 200 °C há uma perda de 20% de massa após 2 minutos, por outro lado a 230 °C essa perda acontece em menos de meio minuto. Com base nestes resultados e considerando que o material ao passar na fiação só vai permanecer nesta por poucos segundos as perdas de *PCM* serão provavelmente inferiores a 20% (m/m).

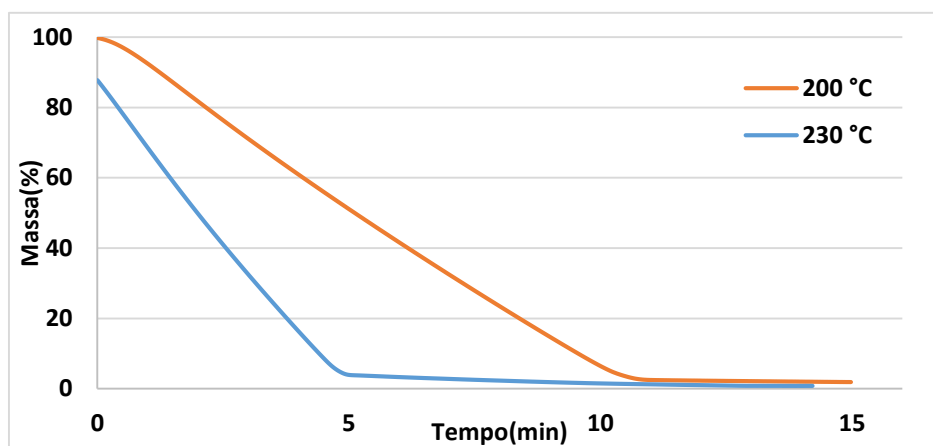


Figura 24 - Representação gráfica dos ensaios isotérmicos de TGA da Parafina PCM1, a 230 °C e a 270 °C, em atmosfera de azoto.

Após a extrusão das composições com a parafina PCM1, realizaram-se os ensaios dinâmicos a todas as composições, como se pode observar na Figura 25 (sintetizados na Tabela 11), de modo a determinar se a composição foi bem executada, contendo a quantidade de *PCM* pretendida. Avaliando as perdas de massa das diferentes composições é evidente que quanto maior a percentagem de *PCM* maior a perda de massa a temperaturas mais baixas.

Tabela 11 - Análise das temperaturas e percentagem de massa nas diferentes zonas de degradação observadas nas curvas termogravimétricas obtidas com os ensaios dinâmicos das composições com parafina PCM1

| Amostra | T_{i1} (°C) | m_{i1} (%) | T_{f1} (°C) | m_{f1} (%) | $m(PCM)$ (%) | T_{i2} (°C) | m_{i2} (%) | T_{f2} (°C) | m_{f2} (%) | $m(\text{polímero})$ (%) |
|--------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------------------|
| 60% PCM1 | 175 | 100 | 318 | 45,9 | 57 | 473 | 40,4 | 552 | 0,6 | 42,5 |
| 40% PCM1 | 175 | 100 | 302 | 62,7 | 42 | 482 | 54,2 | 518 | 0,7 | 57,8 |
| 50% PCM1 | 156 | 100 | 354 | 55,2 | 46 | 479 | 52,1 | 522 | 0,7 | 53,0 |
| 60% PCM1 - 1 | 179 | 100 | 345 | 40,0 | 61 | 475 | 38,2 | 515 | 0,5 | 38,6 |

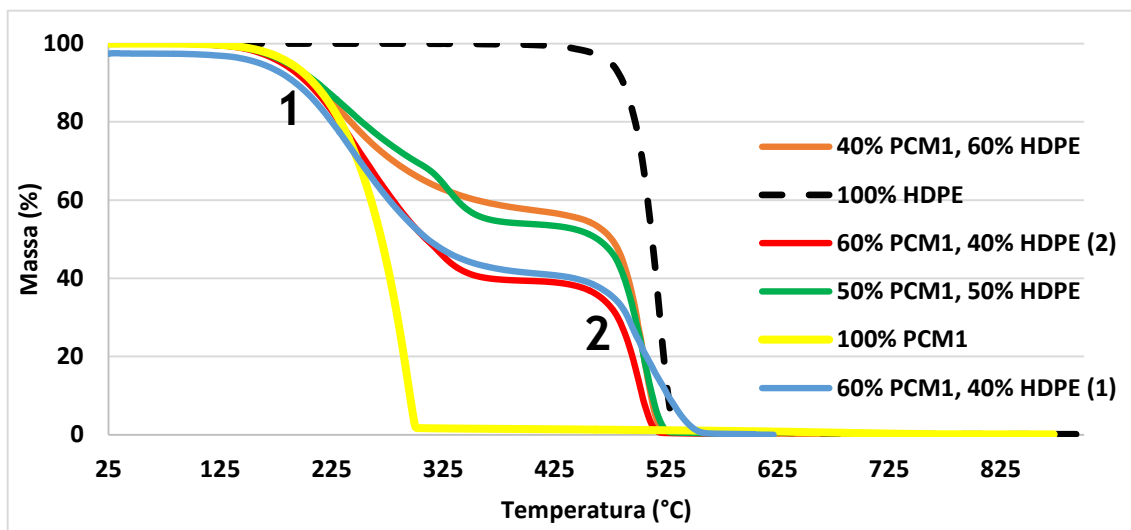


Figura 25 - Representação gráfica das curvas termogravimétricas obtidas com os ensaios dinâmicos, a 20 °C/min, entre a temperatura ambiente e 900 °C, para todas as composições com Parafina PCM1, em atmosfera de azoto.

Os resultados obtidos com o ensaio de TGA às duas composições com 60% (m/m) de parafina PCM1 produzidas em diferentes dias com as mesmas condições processuais demonstram que o ensaio é reproduzível, uma vez que as curvas se sobrepõem e que possuem um patamar quando perdem cerca de 60% da massa, devido à degradação do *PCM*. Através da Tabela 11 também se pode confirmar a quantidade de material que cada composição possui e avaliar se esta é concordante com os seus valores teóricos, o que se verifica nas composições obtidas visto que a 60% PCM1 possui 57% de *PCM*, a 60 % PCM1 -1 possui 61%, a 50% PCM1 possui 46% e a 40% PCM1 possui 42%, percentagens mássicas. Em anexo podem-se observar os ensaios dinâmicos de cada composição com a respetiva primeira derivada.

Todas as parafinas utilizadas como *PCM* e as suas composições teoricamente apresentam comportamentos semelhantes aos apresentados neste capítulo, contudo não foi possível realizar os ensaios para todas as parafinas e respetivas composições para comprovar que possuem este comportamento, pois o equipamento não estava disponível devido a avaria.

4.6. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Os ensaios de DSC, tal como os de TGA, iniciaram-se pela análise das matérias-primas, de modo a confirmar as suas propriedades, a identificar os seus picos característicos, bem como compreender a influência da velocidade de varrimento, para posterior comparação de resultados. O HDPE e o PBT utilizados no trabalho foram analisados a uma velocidade de varrimento de 20 °C/min, Figura 26 e Figura 27, como também todas as composições e fibras produzidas.

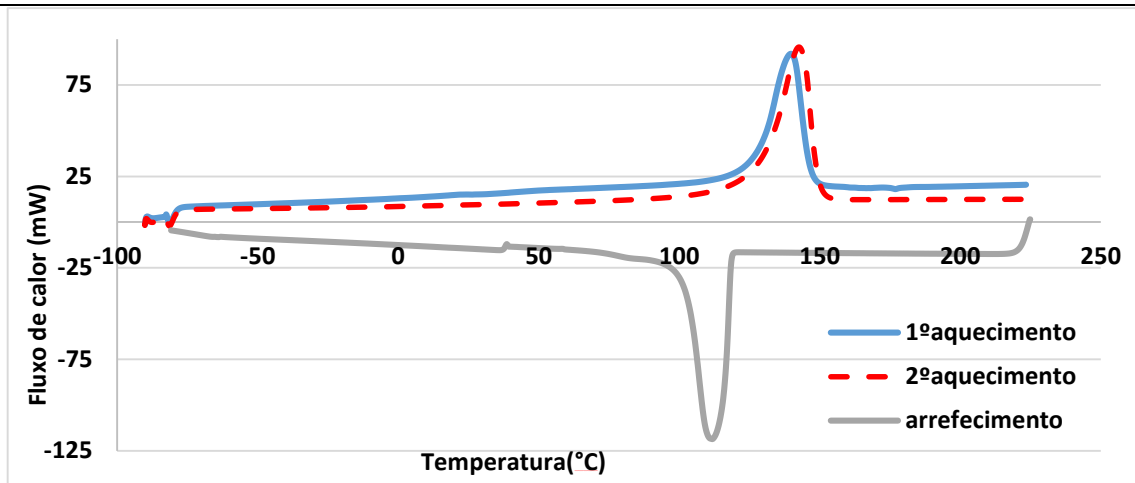


Figura 26 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para uma amostra de HDPE, a uma velocidade de varrimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

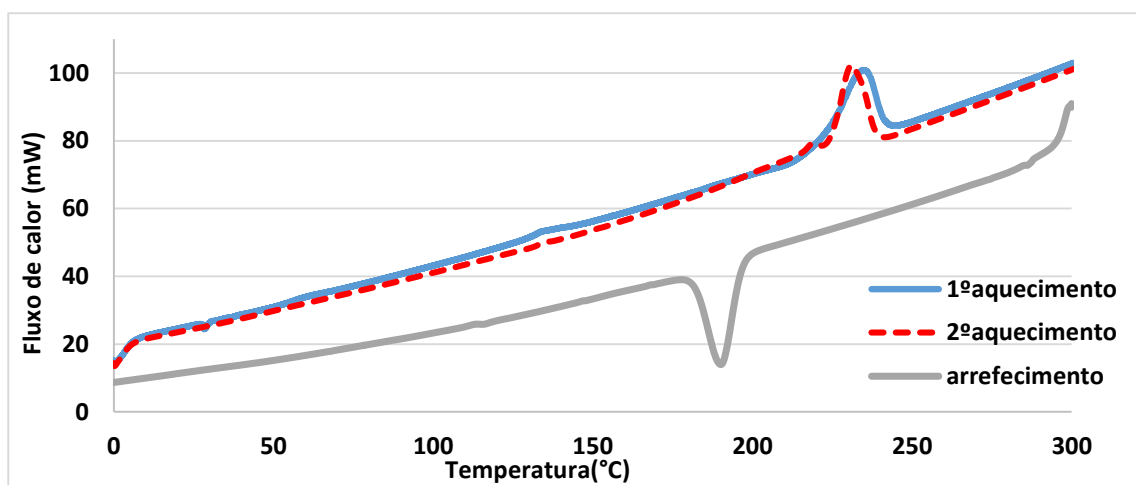


Figura 27 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para uma amostra de PBT, a uma velocidade de varrimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Quanto às parafinas selecionadas estas foram analisadas a velocidades de varrimento entre 2 e $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, visto que os valores recomendados para a sua análise estão entre 2 e $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, estando esse estudo em anexo. Na Figura 28, Figura 29 e Figura 30 podem-se observar os termogramas das três parafinas a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

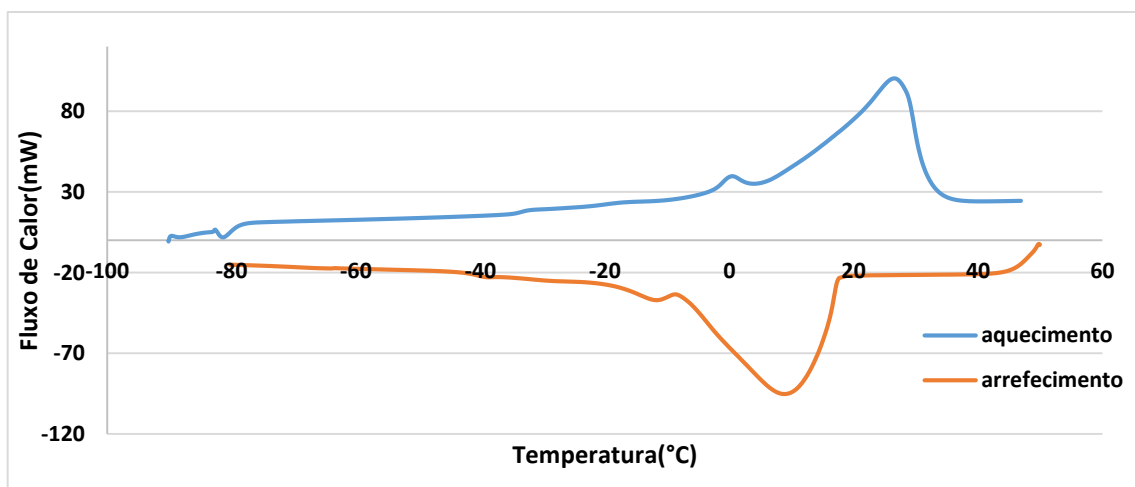


Figura 28 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para uma amostra de parafina PCM1, a uma velocidade de varrimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

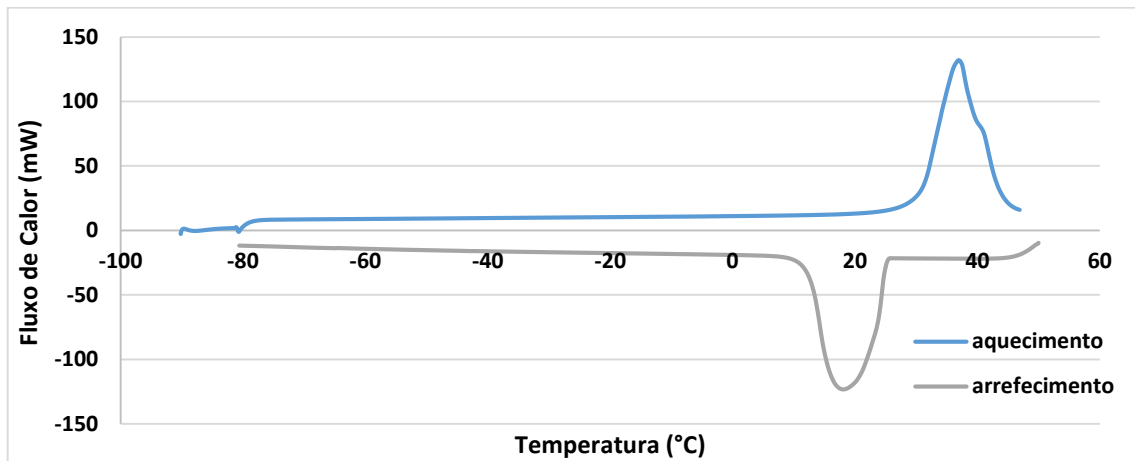


Figura 29 - Fluxo de Calor (mW) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para uma amostra de parafina PCM2, a uma velocidade de varrimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

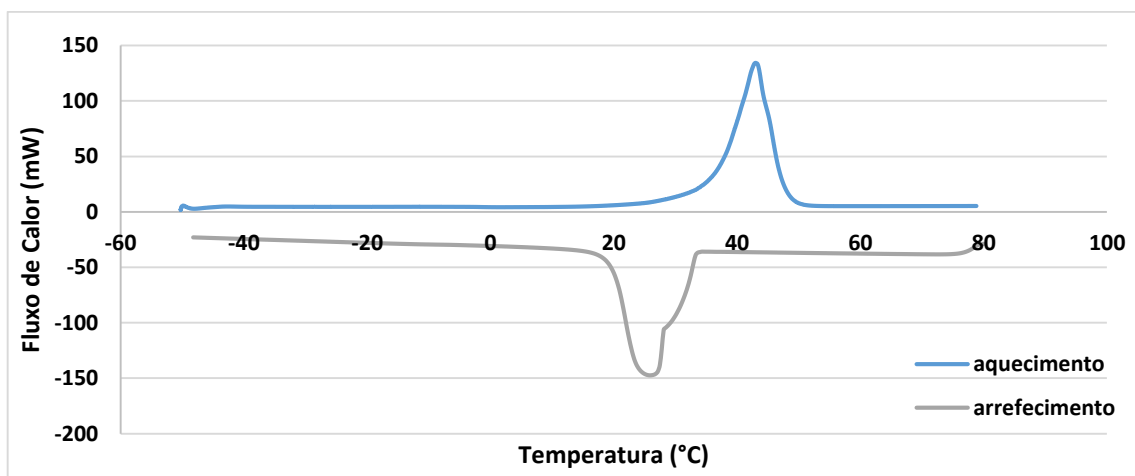


Figura 30 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para uma amostra de parafina PCM3, a uma velocidade de varrimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

No caso da parafina PCM1 identifica-se a presença de dois picos. De modo a facilitar a análise e comparação em tabelas considerou-se a contagem dos picos começando sempre no pico mais pequeno da parafina PCM1, estando este presente ou não, seguindo a contagem de picos consoante a sua sequência de aparecimento na análise, como se pode observar na Figura 31.

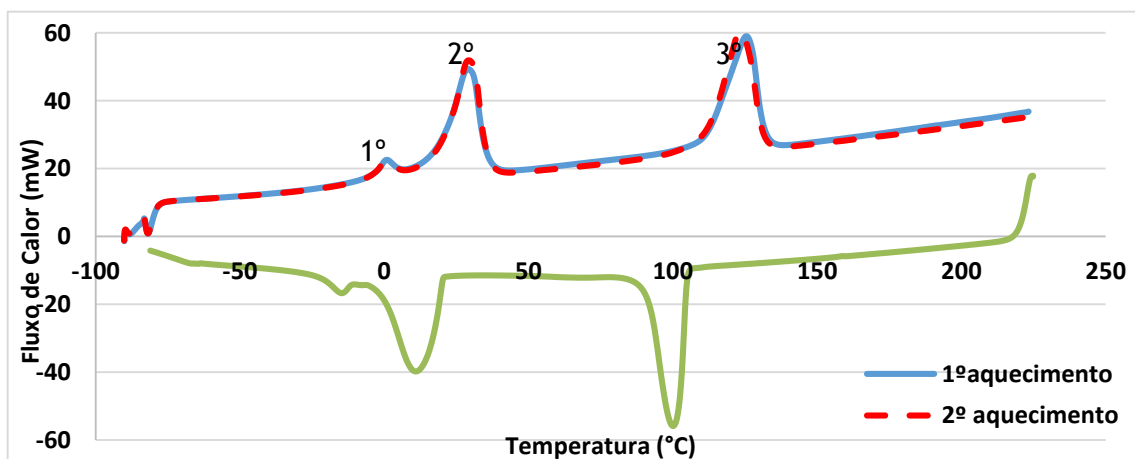


Figura 31 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para uma amostra das composições com 60% (m/m) de PCM1, a uma velocidade de varrimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Após o estudo das matérias-primas e efetuada a composição do HDPE com a parafina PCM1 realizaram-se ensaios de DSC as todas as composições, estando os resultados sintetizados na Tabela E.2 e os respetivos diagramas em anexo. De forma a facilitar a análise contruíram-se o gráfico da Figura 32, no qual estão representadas as temperaturas e as entalpias do segundo pico observado na curva de DSC obtida durante o 2º aquecimento efetuado às diferentes composições com parafina PCM1 e HDPE, sendo o eixo das abcissas a percentagem mássica de *PCM* e o eixo das ordenadas a entalpia. No caso da parafina PCM1, existem dois valores de 60% para garantir a reprodutibilidade do processo de composição e homogeneidade do material composto. Com a análise do segundo aquecimento pretendeu-se não só eliminar a história térmica do material, mas também aproximar o resultado obtido com o que se irá observar no material processado (fibra), uma vez que esta composição vai estar sujeita a um novo ciclo térmico durante o processamento.

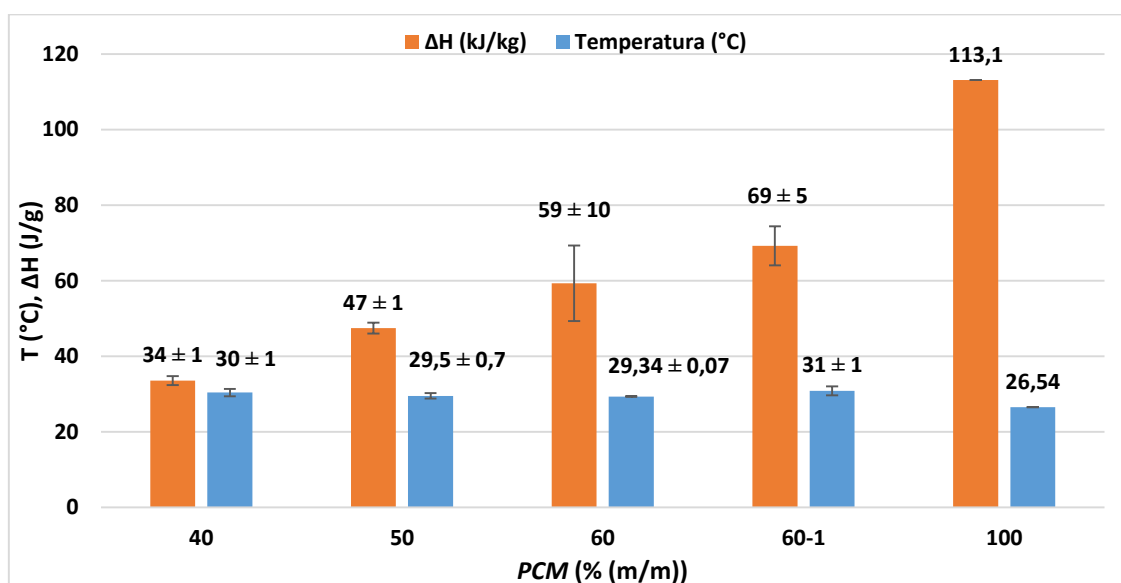


Figura 32 - Análise comparativa à temperatura e ΔH do pico endotérmico correspondente ao PCM existente na amostra (2º pico observado na curva de DSC) obtido no 2º aquecimento à Parafina PCM1 e às composições com parafina PCM1 e HDPE.

Quanto à entalpia de fusão, Figura 32 – a laranja, a tendência é diminuir com a diminuição da percentagem de *PCM* na composição, tendo uma entalpia de fusão que ronda os 60 J/g quando se tem uma composição com 60% (m/m) de parafina PCM1. Também é de realçar que as duas composições com 60% (m/m) de PCM1 têm valores muito próximos de entalpia o que mais uma vez reforça a reprodutibilidade do processo. Por outro lado, na Figura 32 – a azul, as temperaturas das diferentes composições mantêm-se praticamente constante e os seus valores são superiores ao da parafina pura devido ao efeito que o HDPE confere. É de salientar que nos gráficos da Figura 32, as barras correspondentes a 100% do PCM1 não apresentam desvio padrão, pois apenas foi realizado um ensaio, visto que o valor obtido foi próximo do valor da ficha técnica, com o deslocamento associado à velocidade de varrimento.

Para o efeito pretendido – manutenção do conforto térmico do utilizador, interessa ter uma entalpia de fusão e cristalização elevada, uma vez que quanto mais elevado é o valor de entalpia maior é a capacidade que o *PCM* tem para absorver ou libertar energia sob forma de calor. Deste modo, a composição com 60% (m/m) de parafina seria a mais adequada de todas as composições produzidas com PCM1, Figura 31. Tendo em

conta as condicionantes do processo de composição, para as restantes parafinas, esta foi a percentagem de PCM selecionada (60% (m/m)).

Os resultados das composições para a parafina PCM2 e PCM3 estão sintetizados na Tabela E.3, em anexo, e podem-se observar exemplos dos termogramas na Figura 33 e Figura 34.

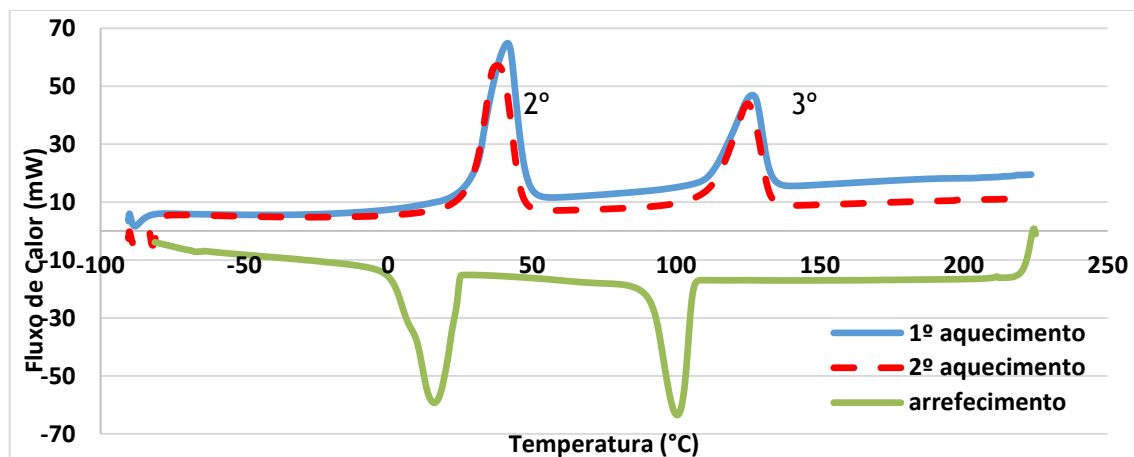


Figura 33 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra da composição com 60% (m/m) de PCM2, a uma velocidade de varrimento de 20 °C/min.

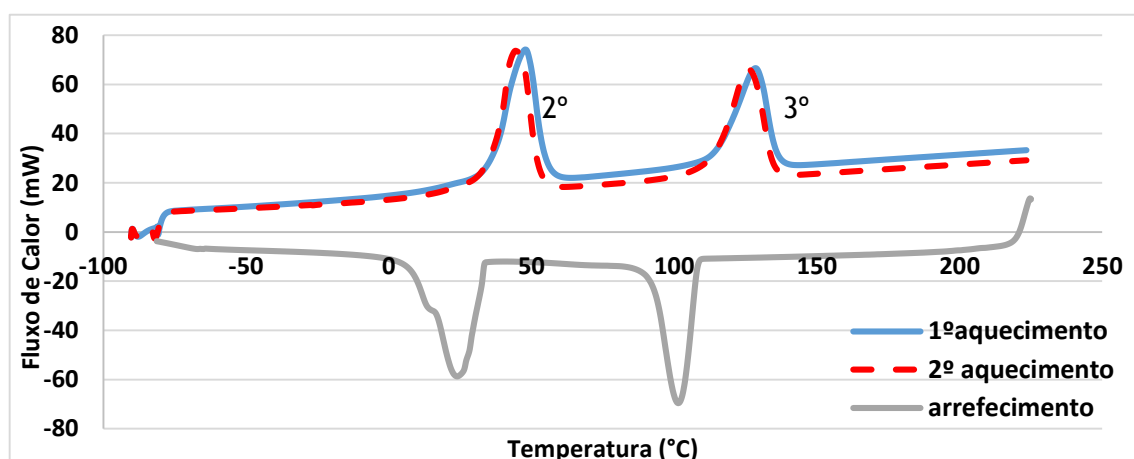


Figura 34 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra da composição com 60% (m/m) de parafina PCM3, a uma velocidade de varrimento de 20 °C/min.

Nas Figura 33 e Figura 34 podem-se observar 2 picos tanto para os aquecimentos como nos arrefecimentos, contudo não se verificou a presença de 3 picos como nas composições com parafina PCM1 e como seria de esperar pelas curvas de DSC da parafina PCM2 e da PCM3. Assim estão patentes o 2º pico, relativo ao PCM, e o 3º pico, relativo ao HDPE.

Através da Figura 35 comparam-se as composições com 60% (m/m) das parafinas utilizadas, ao focar os valores da temperatura, a azul, tem-se que a PCM1 e a PCM2 possuem as melhores temperaturas para aplicações com contacto direto com o corpo humano e uso quotidiano, enquanto que a PCM3 poderá ser utilizada em aplicações mais específicas, contudo estas ainda vão sofrer processamento. Quanto à entalpia de fusão, como esperado, as composições com PCM2 e PCM3 apresentam valores superiores às composições com parafina PCM1. Nas duas composições com 60% de parafina PCM1 mais uma vez garantimos a reprodutibilidade do processo, visto que os seus valores são próximos.

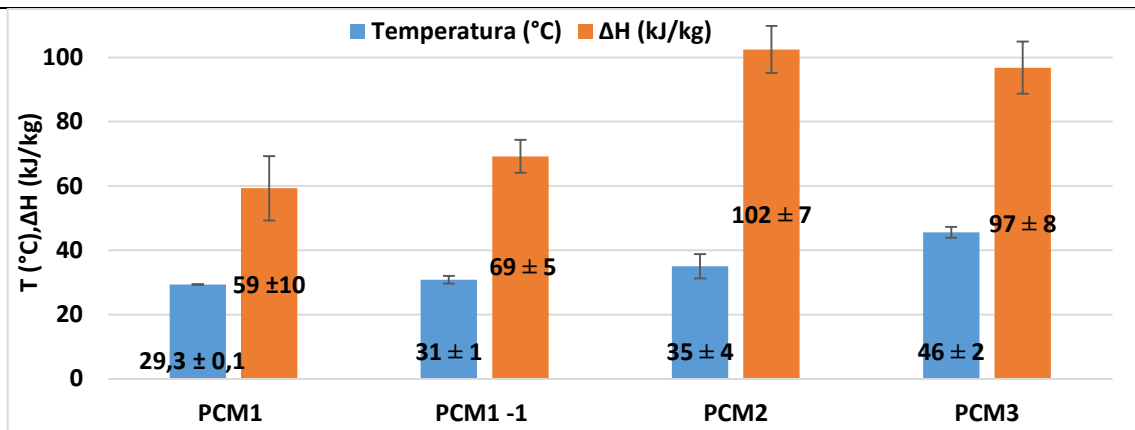


Figura 35 - Análise comparativa do ΔH e temperatura ao 2º pico de aquecimento das composições com 60% (m/m) de todas as parafinas utilizadas, a 20 °C/min.

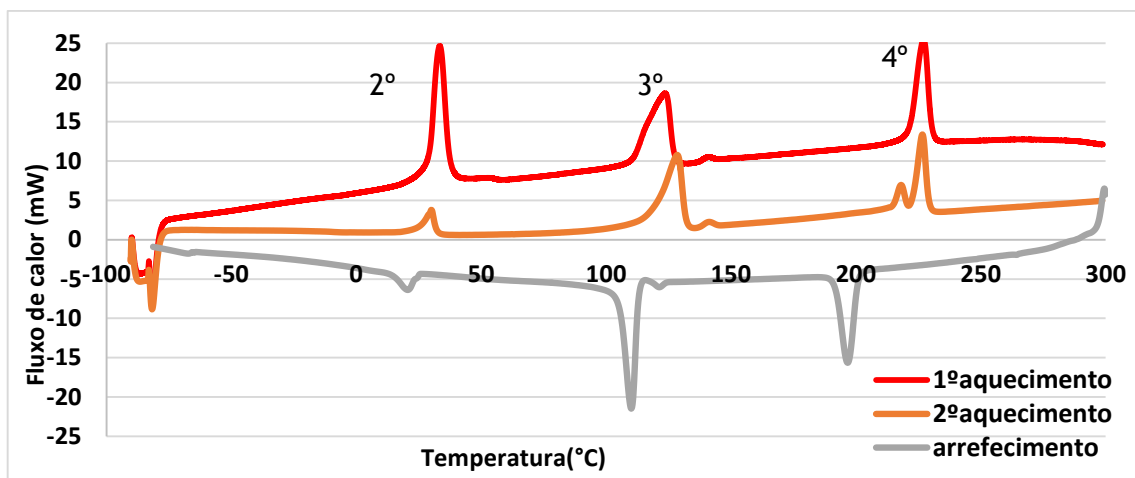


Figura 36 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra da Fibras 3_PCM2, a uma velocidade de varrimento de 20 °C/min.

Após a composição por extrusão e a análise dos resultados produziram-se as fibras por *melt spinning*, contudo devido a problemas referidos anteriormente não se obtiveram fibras com a composição PCM3. Na Figura 36 pode-se observar o exemplo do termograma da Fibras 3_PCM2, no qual identifica-se três picos bem definidos no primeiro aquecimento. Porém, no arrefecimento e segundo aquecimento o primeiro pico, relativo ao PCM, diminui de tamanho devido à degradação do material. Assim na análise às fibras compara-se os valores do primeiro aquecimento tanto nas análises à composição da fibra bem como nas análises ao pico do PCM. Na Tabela E.4, em anexo, encontram-se sintetizados os valores obtidos nas curvas de DSC das fibras, estando também as suas curvas de DSC em anexo.

Comparando todas as fibras obtidas, Figura 37, as temperaturas e a entalpia de fusão da fibra com PCM2 apresentam valores mais próximos do pretendido. Contudo, em todas as fibras observou-se uma diminuição do valor da entalpia de fusão devido às perdas de PCM no *melt spinning*. Por outro lado, as diferenças entre as duas fibras de cada parafina não são evidentes, devido aos diferentes rácios de revestimento e centro, terem valores muito próximos.

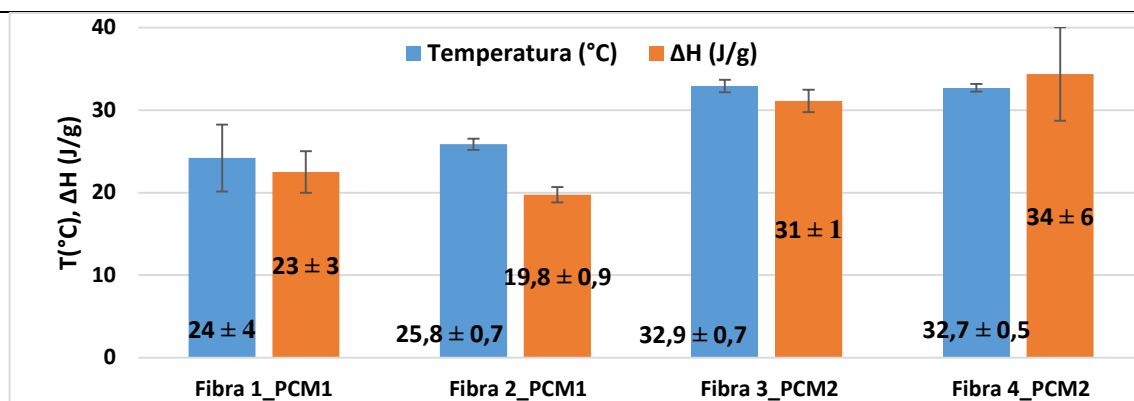


Figura 37 - Análise comparativa do ΔH e Temperatura ao 2º pico do aquecimento para as diferentes fibras.

4.7. Microscopia Ótica (MO)

As imagens obtidas da secção transversal das fibras por MO, Figura 38, permitem confirmar os resultados do melt spinning, avaliando visualmente a composição das fibras produzidas. Apesar de todas as fibras terem sido produzidas como fibras tricomponentes, como referido anteriormente, o PBT é o componente das camadas mais externas, o que faz com que nas imagens se observem 2 áreas.

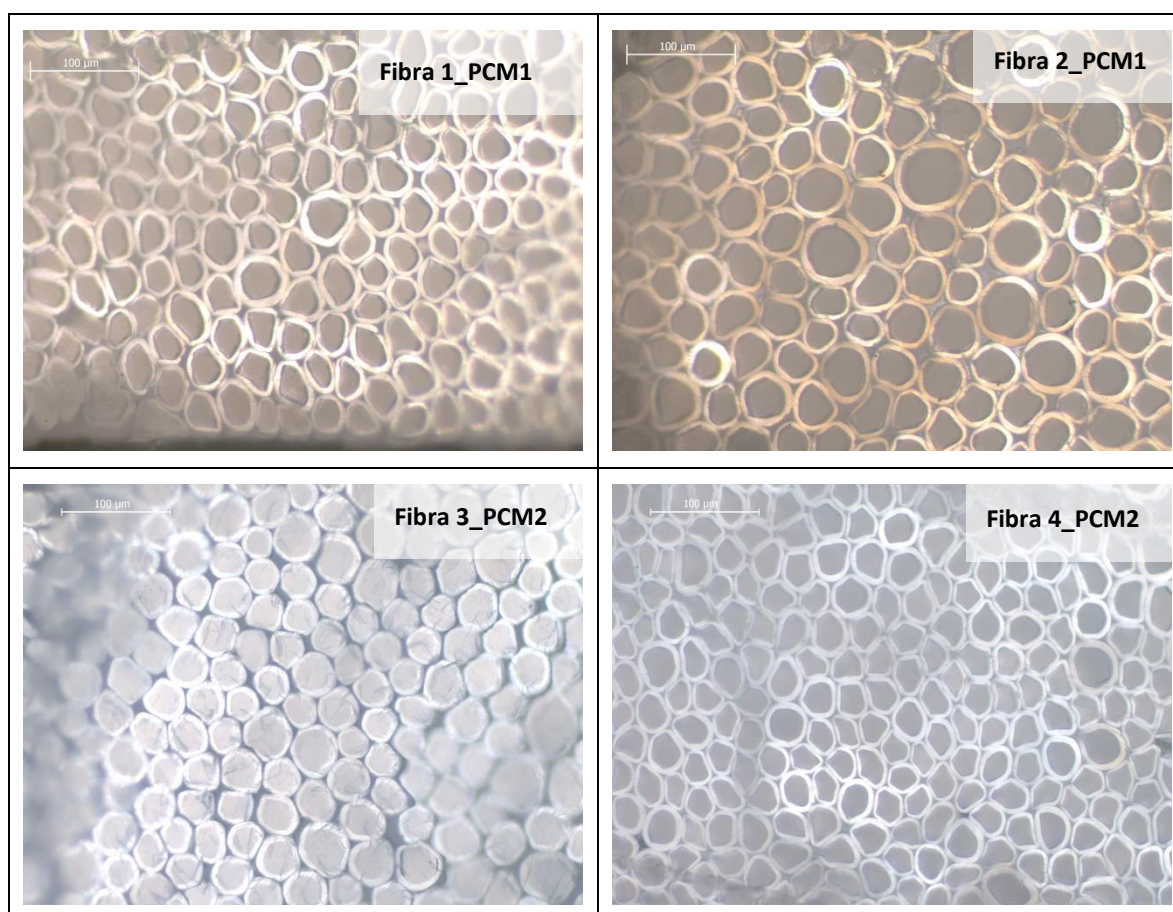


Figura 38 - Imagens de MO da secção transversal das fibras produzidas, com ampliação de 200x.

Quanto às fibras com a parafina PCM1, a que tem maior percentagem de revestimento, 52% (m/m), é a Fibra 1_PCM1. Como se pode observar pelo corte transversal, esta possui o revestimento ligeiramente mais espesso do que a Fibra 2_PCM1. Por outro lado, nas fibras com parafina PCM2, a Fibra 3_PCM2 possui 55%

(m/m) de revestimento e tal como para as fibras com PCM1 esta apresenta o revestimento mais espesso nos cortes transversais. Contudo as diferenças observadas nas imagens das fibras são mínimas devido às composições de todas as fibras serem muito próximas.

Em algumas das imagens da Figura 38 observa-se uma deformação na estrutura da fibra que se deve ao empacotamento das fibras na placa para observação no MO.

4.8. Ensaios Mecânicos

Na Tabela 12 encontram-se as propriedades mecânicas das fibras produzidas por *melt spinning*. Estas propriedades dependem de diversos fatores, como o estiramento e a temperatura de estabilização do material. (Vasconcelos, 2005)

Tabela 12 - Resultados dos ensaios mecânicos

| | Fibra 1_PCM1 | | Fibra 2_PCM1 | | Fibra 3_PCM2 | | Fibra 4_PCM2 | |
|---|--------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|
| | Média | σ | Média | σ | Média | σ | Média | σ |
| Massa (g) | 3,645 | 0,064 | 4,765 | 0,049 | 3,931 | 0,005 | 3,248 | 0,096 |
| Massa linear (dtex) | 364,5 | | 476,5 | | 393,1 | | 324,8 | |
| Massa linear por filamento (dtex/filamento) | 10,1 | | 13,2 | | 10,9 | | 9,0 | |
| Alongamento (%) | 19,5 | 4,2 | 33,3 | 4,0 | 34,2 | 7,3 | 13,6 | 2,2 |
| Tenacidade (cN/tex) | 10,9 | 0,1 | 5,1 | 0,0 | 11,0 | 0,1 | 10,7 | 0,1 |
| Fmax (cN) | 396,0 | 28,7 | 245,4 | 10,4 | 433,7 | 35,6 | 347,1 | 16,5 |

Analisando os valores da massa linear, ou seja, a massa por unidade de comprimento, as fibras obtidas possuem valores inferiores ao valor típico de massa linear para um poliéster (17 decitex por filamento), este facto deve-se ao centro da fibra ser composto HDPE e PCM e assim a Fibra 2_PCM1 possui a maior massa linear devido à maior percentagem mássica de centro que possui. (Vasconcelos, 2005; Novais, 2013)

De modo a facilitar a análise do alongamento e da tenacidade das fibras construiu-se o gráfico da Figura 39.

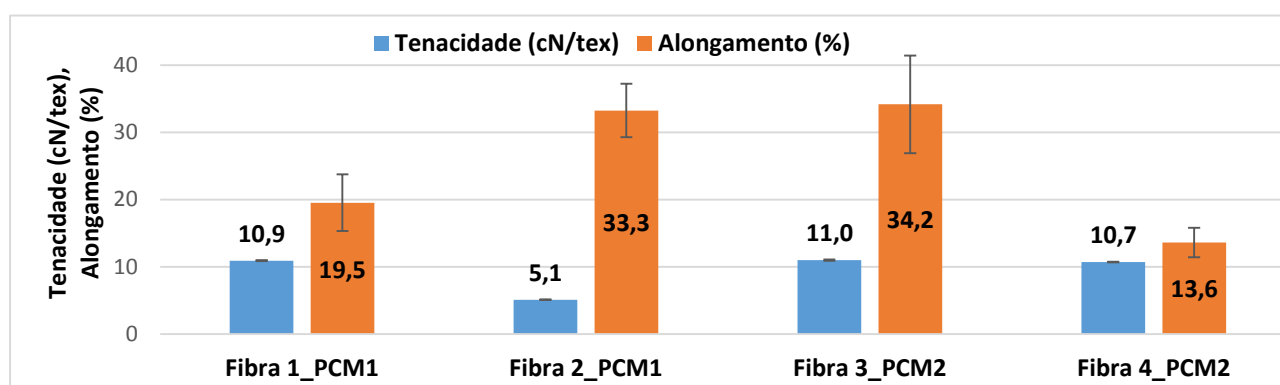


Figura 39 - Análise comparativa do alongamento e tenacidade das fibras produzidas.

O alongamento das fibras à rotura é o alongamento máximo efetuado até à rotura do material. A Fibra 2_PCM1 possui o segundo maior valor de alongamento, como se pode observar pela Figura 39, visto que possui a massa linear maior, pois contém mais material no seu centro, tendo sofrido o menor

estiramento (2,3) devido a ser mais frágil. Todas as fibras apresentam valores próximos dos valores típicos para uma fibra de poliéster (8 – 50%). (Vasconcelos, 2005; Novais, 2013; Lewin, 2007; Houis, et al., 2007)

A tenacidade das fibras é considerada como a relação entre a força de rotura e a massa linear do material. Esta vai aumentar com o estiramento aplicado ao fio pois desta forma temos as moléculas mais orientadas. Assim a fibra que tem menor tenacidade é a Fibra 2_PCM1 (Figura 39), visto que possui a maior quantidade de *PCM* e a menor razão de estiramento (2,3). As restantes fibras apresentam valores próximos de tenacidade pois têm razões de estiramento e percentagens de *PCM* semelhantes, contudo inferiores aos valores típicos de uma fibra de poliéster (50 – 60 cN/tex). (Vasconcelos, 2005; Novais, 2013; Lewin, 2007; Houis, et al., 2007)

A Fibra 2_PCM1 é a que apresenta piores propriedades mecânicas em comparação com as restantes, este facto deve-se a um conjunto de fatores nomeadamente, possuir a maior percentagem de *PCM* e consequentemente a menor percentagem de revestimento, o que torna esta fibra bastante mais frágil que as restantes e desta forma o seu estiramento teve de ser feito a velocidades inferiores.

4.9. Avaliação da Performance - Termografia de Infravermelho

Nos ensaios de termografia de infravermelho gravaram-se imagens térmicas dos materiais ao longo do tempo de ensaio, podendo ser observadas imagens do início, meio e fim dos ensaios na Figura 40. Na qual, em todos os ensaios a bobine do lado esquerdo é sempre a Fibra 1_PCM1 ou a Fibra 3_PCM2, enquanto a bobine do lado direito é sempre a Fibra 2_PCM1 ou a Fibra 4_PCM2.

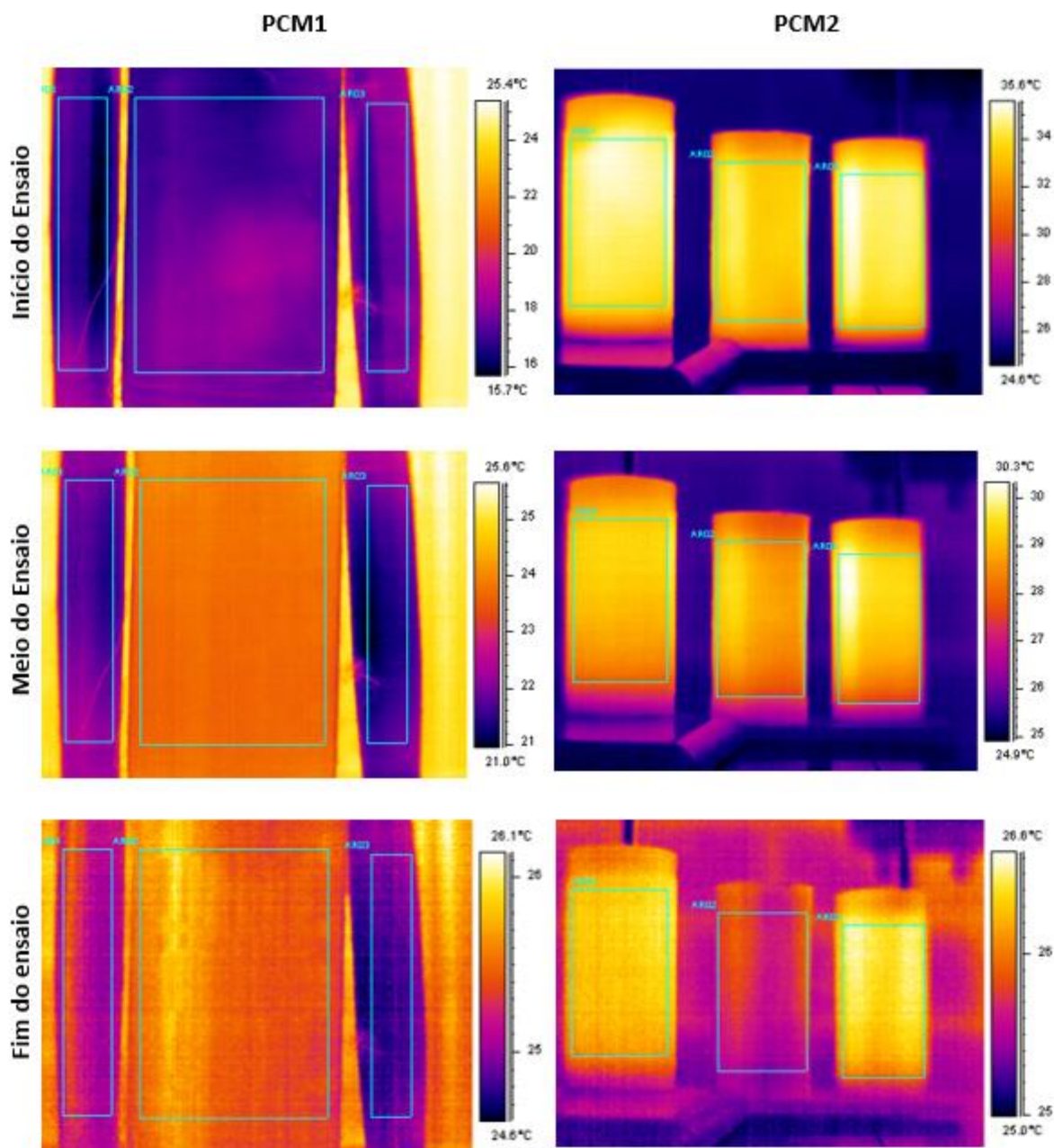


Figura 40 - Imagens obtidas nos ensaios de termogravimetria das fibras produzidas, com a câmara térmica da FLIR®.

Analisando as imagens obtidas para as fibras compostas com PCM1, à temperatura ambiente de 24,1 °C, na Figura 40, as três bobinas ao saírem do frigorífico apresentam temperaturas semelhantes, apresentando

cores idênticas, contudo a amostra controlo começa a aquecer mais rapidamente do que as Fibra 1_PCM1 e Fibra 2_PCM2, como pode ser comprovado pela imagem térmica obtida a meio e fim do ensaio (Figura 40).

Quanto às Fibra 3_PCM2 e Fibra 4_PCM2 HC, após as três bobines serem retiradas do forno e colocadas à temperatura ambiente (25 °C), estas apresentam temperaturas muito semelhantes contudo as fibras com PCM apresentam uma temperatura superior, como se pode comprovar pela imagem do início do ensaio na Figura 40. Esta diferença de temperaturas diminui e posteriormente tende a aumentar.

Para que a análise da evolução das temperaturas fosse mais pormenorizada, traçaram-se os gráficos da temperatura de cada uma das bobines ao longo do tempo de ensaio, como se pode observar na Figura 41.

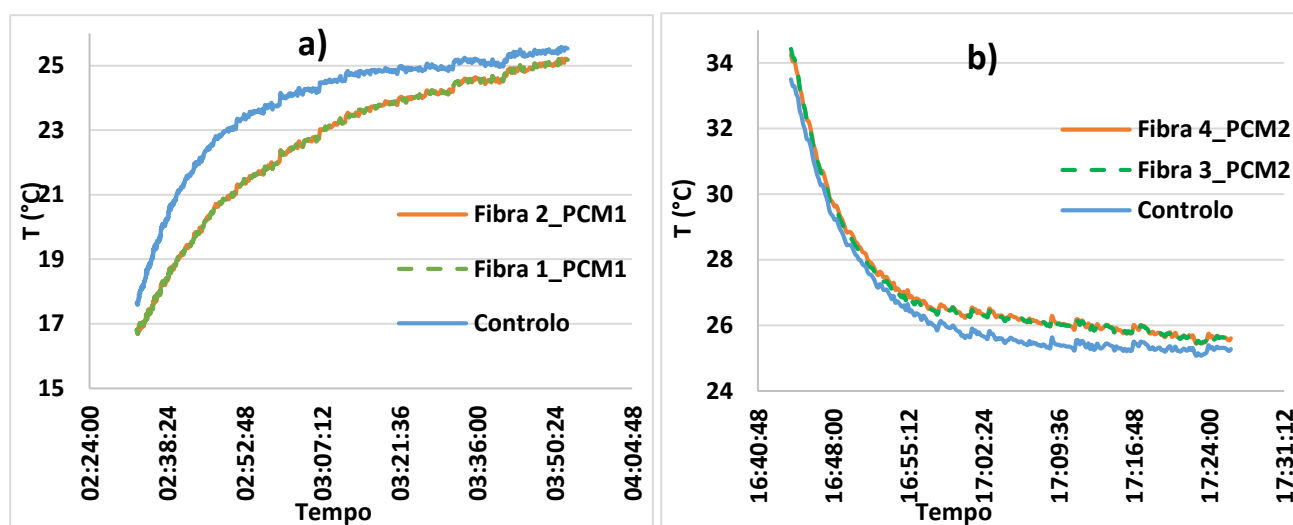


Figura 41 - Evolução da temperatura das fibras produzidas e fibra controlo ao longo do tempo, em a) temos a análise para as fibras compostas com PCM1 enquanto que em b) para as fibras compostas com PCM2.

Pelo gráfico a) da Figura 41 constata-se que a fibra controlo aquece mais rapidamente do que as fibras que contem parafina PCM1, revelando maior inércia térmica das fibras produzidas. Acima do intervalo de temperaturas de fusão da parafina PCM1 (18 – 23 °C) as temperaturas estabilizam e a temperatura do controlo e das fibras com PCM1 aproximam-se.

No gráfico b) da Figura 41 observam-se que as Fibra 3_PCM2 e Fibra 4_PCM2 durante todo o ensaio apresentam temperaturas ligeiramente superiores à fibra controlo, revelando que estas têm mais energia armazenada que vai sendo gradualmente libertada, até as temperaturas ficarem praticamente constantes.

Este resultado seria mais evidente se o ensaio não tivesse sido feito à temperatura ambiente (25 °C) que estava muito próximo do intervalo de temperaturas da mudança de fase da parafina PCM2 (29 -27 °C).

A fim de se visualizar melhor as diferenças de temperatura entre as fibras com *PCM* e o controlo, traçaram-se as curvas das diferenças de temperatura ao longo do tempo de ensaio, Figura 42.

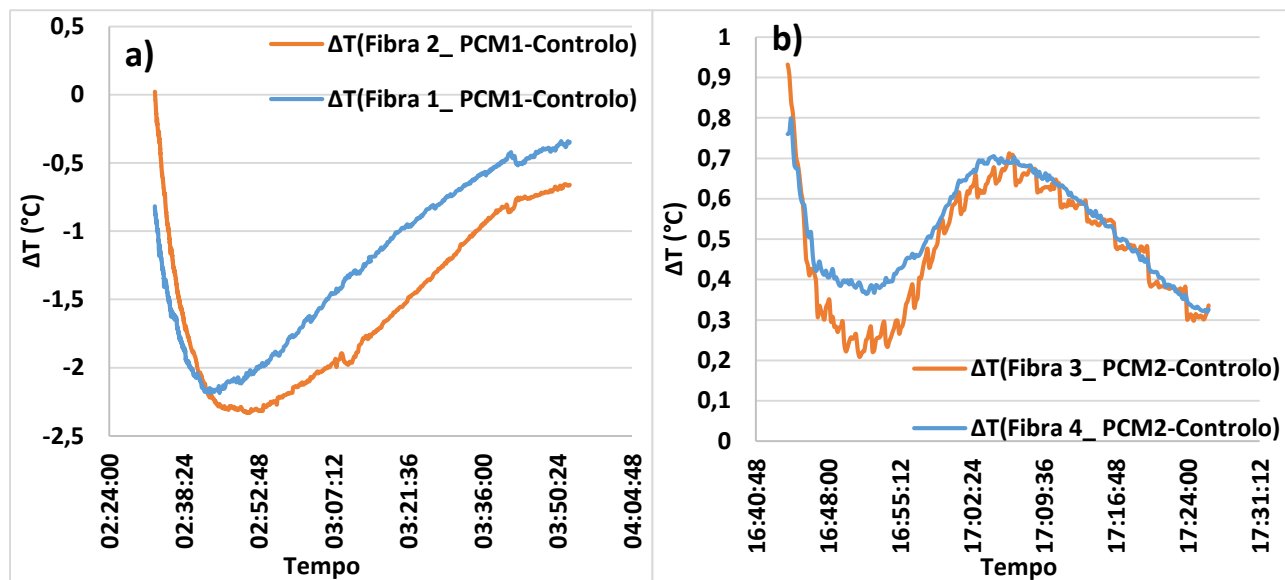


Figura 42 - Diferenças de temperaturas observadas entre as fibras produzidas e o controlo. Em a) apresenta-se a análise para as fibras compostas com parafina PCM1 enquanto que em b) para as fibras compostas por PCM2.

No gráfico a) da Figura 42 observa-se uma diferença de temperatura máxima de mais de 2,3 °C entre as fibras compostas com parafina PCM1 e o controlo. Também é importante realçar que decorrido o tempo necessário para as fibras com parafina PCM1 atingirem 21 °C, o seu ponto de fusão, ocorre a maior diferença de temperaturas em relação ao controlo, evidenciando o efeito do *PCM*, e posteriormente essa diferença tende a diminuir visto que se atingem temperaturas superiores ao seu intervalo de fusão (18 -23 °C).

As diferenças máximas de temperaturas observadas, gráfico b) Figura 42, são de 0,9 e 0,7 °C que ocorrem dentro do intervalo de temperaturas de cristalização (29 – 27 °C) e revelando menores diferenças de temperaturas para temperaturas inferiores ao seu intervalo de cristalização. Parece existir um ciclo de armazenamento de energia e libertação consecutivos, contudo para um estudo sobre este efeito teria de se prolongar o ensaio e manter a temperatura ambiente constante e controlada, de modo a que uma mudança na temperatura ambiente não influenciasse os resultados.

Para uma análise mais profunda dos comportamentos observados deveria ser realizado posteriormente um estudo térmico a todos os componentes da fibra, de modo a validar os resultados obtidos e realizar o estudo num ambiente com a temperatura controlada, para que se possam avaliar os comportamentos de aquecimento e arrefecimento de ambas as fibras sem haver influência da temperatura.

5. Conclusões

Inicialmente realizou-se a seleção de materiais a utilizar e sua caracterização de modo a estipular as condições de processo para as etapas subsequentes. Verificando-se que a parafina PCM1 perderia cerca de 10% da sua massa próximo dos 200 °C enquanto o HDPE, que é utilizado na composição do centro da fibra, sofre essa mesma perda mas próximo dos 500 °C. Assim, as temperaturas de processo de composição por extrusão foram inferiores a 200 °C para que as perdas de aditivo por degradação térmicas fossem mínimas.

Tendo em conta todas as propriedades dos materiais e suas condicionantes realizou-se a composição por extrusão do polímero base, HDPE, e dos *PCM*. Começando-se este processo com a composição para a parafina PCM1, aferiu-se que composições acima dos 60% (m/m) de parafina não seriam possíveis de produzir na extrusora utilizada devido a limitações de velocidades dos doseadores e fuso da extrusora, o que levaria a obter um produto final não homogêneo. Contudo, composições com menos de 40% (m/m) de *PCM* também não seriam adequadas para o objetivo pretendido, como é referido na literatura. Desta forma, otimizou-se o processo e verificou-se o mesmo problema de composições superiores para as parafinas PCM2 e PCM3, sendo produzidas para estas apenas composições com 60% de parafina.

Obtidas as composições foram efetuados ensaios de caracterização. Através dos resultados de TGA pode-se comprovar a reprodutibilidade do processo, pela análise de duas composições com 60% (m/m) de parafina PCM1 que obtiveram valores de perda de massa próximos (57 e 61%) na primeira zona de degradação, relativa à perda de *PCM*. Também para as outras composições a sua perda de massa em cada zona de degradação foi semelhante aos valores das suas composições. Contudo não foi possível realizar ensaios para as composições com PCM2 e PCM3, devido a avaria do equipamento, mas serão de esperar comportamentos idênticos.

Os ensaios no DSC às composições permitiram confirmar que estas foram produzidas de forma adequada e garantiram a reprodutibilidade do processo e a homogeneidade da composição, devido à proximidade dos valores obtidos e à presença de todos os picos previstos em ensaios repetidos. Quanto à parafina PCM1, como esperado, a melhor composição é a de 60% visto que possui a entalpia de fusão mais elevada, entre 59 e 60 J/g. Comparando as composições de 60% de *PCM* de todas as parafinas utilizadas a que possui a entalpia de fusão mais elevada, foi a PCM2 com 102 J/g; contudo, esta tem uma temperatura de fusão mais elevada que poderá não ser a mais adequada para algumas aplicações.

De modo a analisar a fluidez das composições realizaram-se ensaios de MFI, nos quais inicialmente se analisaram as composições com parafina PCM1, observando-se que quanto maior a percentagem de parafina maior o MFI, facto que era esperado devido à baixa viscosidade das parafinas comparativamente ao polímero base. Porém, comparando os valores de MFI de todas as composições com 60% observa-se que os das parafinas PCM3 e PCM2 têm valores muito inferiores, 12,4 e 11,1 g/10min respetivamente.

Analisadas as composições, produziram-se fibras por *melt spinning* com as composições de 60% (m/m) da parafina PCM2 e PCM1. Devido a problemas de doseamento não possível obter fibras com o composto PCM3.

As fibras obtidas foram submetidas a ensaios de caracterização mecânica onde as razões de estiramento variaram entre 2,3 e 3,5, o que influenciou as propriedades mecânicas das fibras.

Os ensaios mecânicos às fibras comprovaram que a pior fibra era a Fibra 2_PCM1 visto que esta possuía a menor razão de estiramento, 2,3, e a menor percentagem de revestimento, 46% (m/m) de PBT, tornando esta fibra mais frágil. As restantes fibras apresentam propriedades mecânicas muito semelhantes e mais adequadas à produção têxtil, contudo a Fibra 3_PCM2 apresenta maior tenacidade (11 cN/tex) e força máxima (433,7 cN) que a tornam muito resistente.

A análise por DSC das fibras produzidas permitiu identificar a presença de *PCM* nas fibras, bem como dos picos dos outros materiais que as compõem. Comparando as quatro fibras produzidas pode-se concluir que as fibras compostas por parafina PCM2 tem uma temperatura de fusão de cerca de 33 °C e uma entalpia de fusão entre 28 e 40 J/g, podendo o efeito termorregulador ser mais notório nestas fibras.

Quanto à microscopia ótica das fibras podem-se observar o revestimento em PBT e o centro composto por parafinas e HDPE, a diferença entre as estruturas é mínima devido às diferenças entre as composições não serem acentuadas.

Por fim realizaram-se os ensaios de termografia de infravermelho, nos quais foi notória a diferença entre as fibras com *PCM* e a controlo, entre 2 e 1 °C. Estes ensaios apresentariam resultados mais adequados, se fossem realizados a tecidos e num ambiente controlado onde a temperatura ambiente fosse um fator minimizado e controlado.

5.1. Objetivos realizados

O projeto teve como principal objetivo desenvolver fibras têxteis com capacidade de gestão térmica recorrendo a materiais com capacidade de mudança de fase, os *PCM*, numa determinada gama de temperaturas.

As fibras produzidas por *melt spinning* continham na sua composição *PCM*, como comprovado por DSC. Sendo o efeito de gestão térmica comprovado posteriormente pela termografia de infravermelho, devido à diferença máxima que varia entre 2 e 1 °C entre o controlo e as fibras produzidas. Quanto às propriedades mecânicas das fibras obtidas globalmente estas apresentam os critérios mínimos necessários para a produção de tecidos. As fibras já sofreram torção e está a decorrer a produção de tecido, apenas por uma questão de calendário não são apresentados os resultados de termografia de infravermelho e solidez à lavagem dos tecidos.

5.2. Outros Trabalhos Realizados

Ao longo do projeto foi estudado o efeito das diferentes de velocidades de varrimento na análise por DSC das parafinas, visto que por questões de otimização de tempo e custos estas foram analisadas a uma velocidade superior à estabelecida pela literatura.

5.3. Limitações e Trabalho Futuro

As limitações encontradas na produção das fibras com capacidade de gestão térmica foram a nível processual, visto que o doseamento das parafinas tinha de ser realizado com uma bomba, e tendo estas que estar fundidas, ocorria por vezes acumulação de parafina na etapa de composição por extrusão. No processo de *melt spinning* o doseamento do grão composto com *PCM* também teve de ser feito de forma gradual de modo a que este não fundisse ou agregasse na zona de alimentação do fuso. A otimização das etapas de composição e *melt spinning* pode ser considerada um trabalho futuro de modo a que este processo possa ser aplicado industrialmente.

Como trabalhos futuros também se poderá estudar e identificar técnicas mais adequadas para a realização de reologia às composições com *PCM*, de modo a que estas possam ser analisadas de forma mais completa, compreendendo melhor o seu mecanismo de escoamento e detetar possíveis erros e defeitos originados pelas altas taxas de corte a que o material irá estar sujeito durante o processo podendo deste modo otimizar as variáveis. Pode-se ainda realizar um estudo sobre o comportamento térmico de todos os componentes das fibras, sendo todos estes ensaios realizados em ambiente controlado. Também o conhecimento da composição das parafinas utilizadas, para se compreender as interações que possam ocorrer com o HDPE e as possíveis consequências dessas interações, poderia ser um trabalho a desenvolver. Para melhorar as propriedades das fibras obtidas poder-se-á estudar a importância de incorporar aditivos, tal como de mecanismos e procedimentos para melhorar as propriedades mecânicas das fibras.

A seleção e estudo de novos materiais e técnicas para a produção de fibras com efeito de termorregulação, é um passo a atingir futuramente, de modo a se comparar produtos diferentes com a mesma função, identificando quais os mais adequados e os que possuem melhor performance, podendo-se reforçar as conclusões obtidas.

5.4. Apreciação final

Através do projeto desenvolvido adquiri conhecimentos na área de composição de polímeros, produção de fibras, processamento têxtil, bem como conhecimento e aptidões relativas a técnicas de caracterização de materiais, tais como, a Calorimetria diferencial de varrimento (DSC), o MFI, a reologia capilar, a termogravimetria (TGA) e a microscopia ótica, entre outras, que me permitem ser autónoma na sua utilização.

Referências

- ÖNER, E. . UEP. Acedido em 23 de Fevereiro de 2014, de http://www.uzaktanegitimplatformu.com/UEP/uep_ylisans/ey2/ey2_download/Practice%20Guide_Section%20TGA.pdf
- Agyenim, F., Hewitt, N., Eames, P., e Smyth, M. (2010). A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal storage systems (LHTESS). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 615-628.
- Atul, S., V.V., T., C.R., C., e D., B. (2009). Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 318 -315.
- Bradshaw, V. (2006). Human Comfort and Health Requirements. Em *The Building Environment: Active and Passive Control Systems* (pp. 3 - 37). Wiley. doi:978-0-471-68965-2
- Cabeza, L., Castell, A., Barreneche, C., Gracia, A., e Fernández, A. (2011). Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 1675-1695.
- Cai, Y., Hu, Y., Song, L., Kong, Q., Yong, R., Zhang, Y. e Fan, W. (2007). Preparation and flammability of high density polyethylene/paraffin/organophilic montmorillonite hybrids as a form stable phase change material. *Energy Conversion and Management*, 48, 462-469.
- Chen, C., Wang, L., e Huang, Y. (2008). A novel shape-stabilized PCM: Electrospun ultrafine fibers based on lauric acid/polyethylene terephthalate composite. *Materials Letters*, 62, 3515-3517.
- Comfortemp. *C° and Feel the Difference*. Acedido em 03 de Março de 2014, de http://www.comfortemp.com/htm_english/index2.htm
- Dugan, J., e Kuckhoff, E. (26 de Abril de 2007). *Estados Unidos da América Patente Nº US 2007/0089276 A1*.
- Estep, G. (2010). *The influence of extrusion processing and formulation on form-stable phase change material*. Washington State University, Department of Civil and Environmental Engineering, Washington.
- Farid, M., Khudhair, A., Razack, A., e Al-Hallaj, S. (2004). A review on phase change energy storage: materials and applications. *Energy Conversion & Management*, 45, 1597-1615.
- Hes, L. (2008). Non destructive determination of comfort parameters during marketing of functional garments and clothing. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 33, 239-245.
- Hes, L.. Friendly testing of comfort parameters of functional garments and clothing and its use in marketing. *Second International Conference on Textile and Clothing*. República Checa.

- Hills, Inc. (26 de Julho de 2013). *Carbon Fiber Workshop*. Acedido em 27 de Fevereiro de 2014, de <http://www.carbonfiberworkshop.com/wp-content/uploads/2013/08/19-Timothy-Robson-Hills.pdf>
- Hoppe, P. (2002). Different aspects of assessing indoor and outdoor thermal comfort. *Energy and Buildings*, 34, 661-665.
- Houis, S., Schmid, M., e Lubben, J. (2007). New Functional Bicomponent Fibers with Core/Sheath-Configuration Using Poly(phenylene sulfide) and Poly(ethylene terephthalate). *Wiley InterScience* (www.interscience.wiley.com).
- Ibarra-Castanedo, C., Susa, M., Klein, M., Grenier, M., Piau, J.-M., Larby, W., e Maldague, X.. Infrared thermography: principle and applications to aircraft materials.
- Innova AirTech Instruments A/S. (20 de Dezembro de 2002). *Thermal Comfort*. Acedido em 24 de Fevereiro de 2014, de <http://www.labeee.ufsc.br/sites/default/files/disciplinas/Thermal%20Booklet.pdf>
- Instituto Superior Técnico. *Propriedades Mecânicas de Metais, Cerâmicos e Polímeros*. Acedido em 6 de Março de 2014, de <http://disciplinas.ist.utl.pt/qgeral/mecanica/MetCerPol.pdf>
- International Finance Corporation . (30 de Abril de 2007). *International Finance Corporation* . Acedido em 20 de Maio de 2014, de <http://www.ifc.org/wps/wcm/connect/2a66470048865981b96efb6a6515bb18/Final%2B-%2BTextiles%2BManufacturing.pdf?MOD=AJPERES&id=1323162617789>
- *Nº ISO 11092:1993(E)*. (15 de Outubro de 1993).
- Karacapilidis, N., e Pappis, C. (1996). Production planning and control intextile industry: A case study. *Computers in Industry*, 30, 127-144.
- LEWIN, M. (2007). Polypropylene Fibers. Em *Handbook of Fiber Chemistry* (3ª ed., pp. 215 - 220). Taylor & Francis Group. ISBN 0-8247-2565-4
- Mansfield, R. G. (Ed.). (Março de 2004). *Phase Change Materials*. Acedido em 26 de Fevereiro de 2014, de Textile World: http://www.textileworld.com/Issues/2004/March/Features/Phase_Change_Materials
- Mansoori, G., Himram, S., e Suwono, A. (1994). Characterization of Alkanes and Paraffin Waxes for Application as Phase Change Energy Storage Medium. *Energy Sources*, 10, 117-128.
- Martinez, I. *Human Thermal Comfort*. Acedido em 24 de Fevereiro de 2014, de <http://webserver.dmt.upm.es/~isidoro/Env/Human%20thermal%20comfort.pdf>
- Mehling, H., e Cabeza, L. (2008). *Heat and Cold Storage with PCM - An up to date introduction into basics and applications*. Springer.

- Memom, S. (2014). Phase change materials integrated in buildings walls: A state of the art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 870-906.
- Mengjin, J., Xiaoqing, S., e Guangdou, Y. (2008). Preparation of new thermal regulating fiber based on PVA and paraffin. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92, 1657-1660.
- Mngomezulu, M. E. (2009). *Phase Change Materials Based on Polyethylene, Paraffin Wax and Wood Flour*. Faculty of Natural and Agricultural sciences, Department of Chemistry.
- Mollah, M. (2009). *Experimental study on temperature regulating bi-component fibres containing paraffin wax in the core*. The Swedish School of Textiles.
- Mondal, S. (2007). Phase change materials for smart textiles – An overview. *Appl. Therm. Eng.*
- Nihlstrand, A., Gabielli, I., e Hagstrom, B. (3 de Fevereiro de 2011). *Estados Unidos da América Patente Nº US 2011/0027568 A1*.
- Novais, J. (2013). *Desenvolvimento de Linhas de Costura com Alma e Avaliação do Desempenho na Costura*. Escola de Engenharia - Universidade do Minho. Universidade do Minho.
- Outlast Technologies LLC. (2013). *Outlast*. Acedido em 03 de Março de 2014, de <http://www.outlast.com/pt/>
- Paksoy, H. (2007). Phase change materials and their basic properties. Em *Thermal Energy Storage for Sustainable Consumption* (pp. 257-277). Springer.
- PerkinElmer, Inc. (2010). *PerkinElmer*. Acedido em 23 de Fevereiro de 2014, de http://www.perkinelmer.com/cmsresources/images/44-74556gde_tgabeginnersguide.pdf
- PerkinElmer, Inc. *PerkinElmer*. Acedido em 23 de Fevereiro de 2014, de http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74542GDE_DSCBeginnersGuide.pdf
- Platzer, M. (20 de Novembro de 2013). *Federation of American Scientists (FAS)*. Obtido em 20 de Maio de 2014, de <https://www.fas.org/sgp/crs/row/R42772.pdf>
- Rack, P.. *Optical Microscopy*. Obtido em 6 de Março de 2014, de <http://web.utk.edu/~prack/MSE%20300/Lightmicroscopyhandout.pdf>
- Rao, Z., e Zhang, G. (2010). Thermal Properties of Paraffin Wax-based Composites Containing Graphite. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 33, 587-593.
- Robaidi, A. (2013). Development of novel polymer phase change material for heat storage application. *International Journal of Materials science and Applications*, 2, 168-172.
- Sánchez, P., Sánchez-fernandez, M., Romero, A., Rodríguez, J., e Sánchez-Silva, L. (2010). Development of thermo-regulating textiles using paraffin wax microcapsules. *Thermochimica Acta*, 498, 16-21.

- Sarier, N., e Onder, E. (2012). Organic phase change materials and their textile applications: An overview. *Thermochimica Acta*, 540, 7-60.
- Shim, H., McCullough, E., e Jones, B. (2001). Using Phase Change Materials in Clothing. *Textile Research Journal*, 71, 495-502.
- Soares, N., Costa, J., e Santos, P. (2013). Review of passive PCM latent heat thermal energy storage systems towards buildings' energy efficiency. *Energy and Buildings*, 59, 82-103.
- Standard, I. (15 de Dezembro de 2000). *ISO 6330:2000*.
- SteeleVest - Comparison. Acedido em 03 de Março de 2014, de http://www.steelevest.com/index.asp?page=Comparison_L%2Ehtm
- Tinius Olsen. ANAMET. Acedido em 23 de Fevereiro de 2014, de <http://www.anamet.cz/sites/all/storage/04%20melt%20indexer%20primer.pdf>
- Troficolor. Troficolor. Acedido em 20 de Maio de 2014, de http://www.troficolor.pt/oldsite/img_upload/03_Tecelagem.pdf
- Ukrainczyk, N., Kurajica, S., e Sipusic, J. (2010). Thermophysical Comparison of Five Commercial Paraffin Waxes as Latent Heat Storage Materials. *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 24, 129-137.
- Universidade do Minho. Capítulo 4 – Técnicas de Caracterização de Revestimentos . Acedido em 5 de Março de 2014, de <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3280/5/Cap%C3%ADtulo%204.pdf>
- Uttam , D. (2012). Objective Measurment of Heat Transport through Clothing. *International Journal of Engineering Research and Development*, 2, 43-47.
- Vasconcelos, A. (2005). *Obtenção de Tecidos de Poliéster de Baixo Peso por Tratamento Enzimático*. Escola de Engenharia - Universidade do Minho, Departamento de Engenharia Têxtil. Universidade do Minho.
- Zalba, B., Marín, J., Cabeza, L., e Mehling, H. (2003). Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering*, 23, 251-283.

Anexos

Anexo A – Retas de Calibração

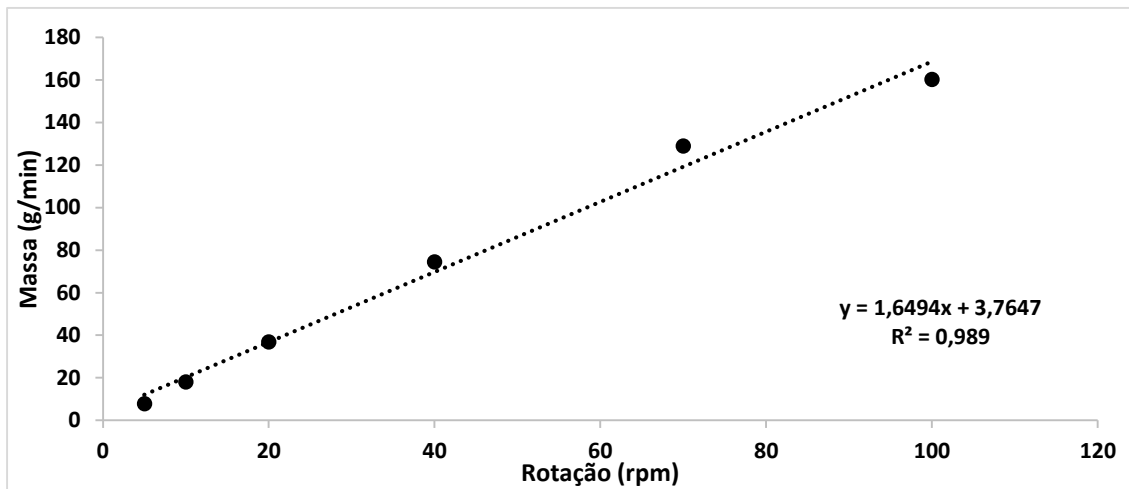


Figura A.1 - Retas de calibração do HDPE obtida no doseador de grão da extrusora de duplo fuso da Rondol Technology Ltd.

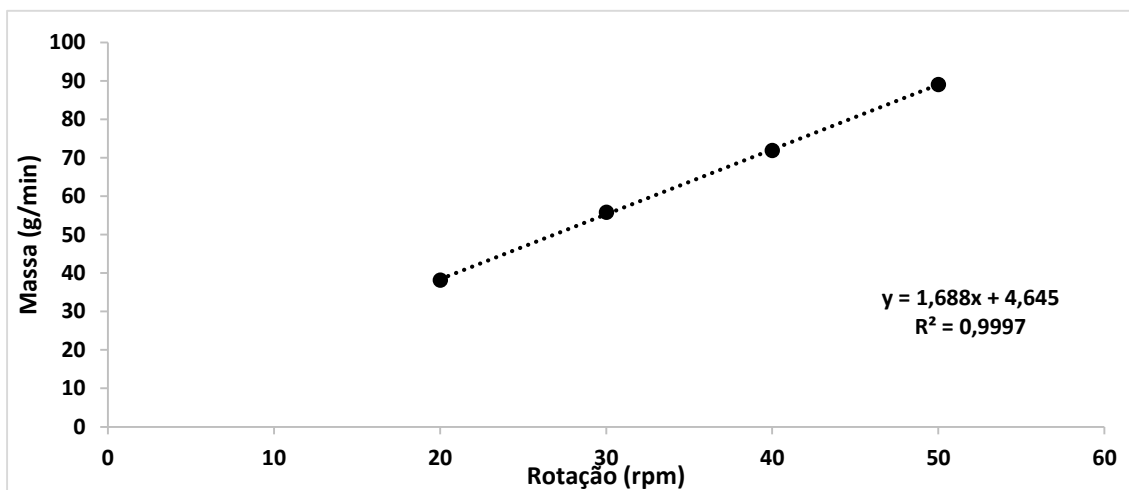


Figura A.2 - Retas de calibração da parafina PCM1 obtida na bomba peristáltica da ISMATEC.

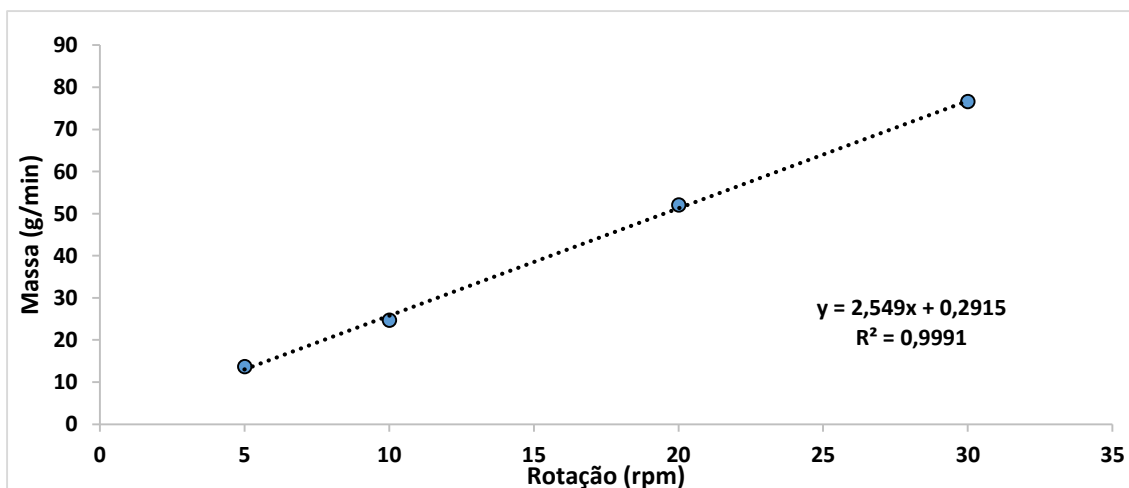


Figura A.3 - Retas de calibração da parafina PCM2 e PCM3 obtida na bomba peristáltica da ISMATEC.

Anexo B – Resultados MFI

Tabela B.1 - resultados dos ensaios de MFI realizados a todas as amostras

| Amostra | Massa da amostra (g) | MFI (g/10min) | MFI médio (g/10min) | Desvio padrão | Densidade (g/cm³) |
|----------------|---------------------------------|--------------------------|--------------------------------|----------------------|---|
| HDPE | 1,6 | 24,004 | | | - |
| HDPE | 1,6 | 22,924 | 22,9 | 0,8 | - |
| 60% PCM1 - 1 | 1,1 | 25,881 | | | 0,800 |
| 60% PCM1 - 1 | 1,5 | 35,585 | 31 | 7 | 0,702 |
| 60% PCM1 | 1,4 | 36,085 | | | 0,657 |
| 60% PCM1 | 1,4 | 30,746 | 33 | 4 | 0,657 |
| 40% PCM1 | 1,3 | 4,556 | 4,4 | | 0,657 |
| 40% PCM1 | 1,4 | 4,170 | | 0,3 | 0,657 |
| 50% PCM1 | 1,3 | 7,599 | 7,7 | | 0,610 |
| 50% PCM1 | 1,4 | 7,818 | | 0,2 | 0,657 |
| 60% PCM2 | 1,4 | 11,136 | 11 | | 0,657 |
| 60% PCM2 | 1,4 | 11,136 | | 0 | 0,657 |
| 60% PCM3 | 1,4 | 10,606 | 12,4 | 0,4 | 0,657 |
| 60% PCM3 | 1,3 | 14,122 | | | 0,610 |

Anexo C – Melt spinning

Tabela C.1 - Velocidades e débitos das extrusoras e respetivas composições das fibras

| Fibra | Extrusora | Velocidade da Bomba (rpm) | Capacidade da Bomba (cc/rot) | Densidade (g/cm3) | Débito (cm³/min) | Débito (g/min) | Centro | | Revestimento | | PCM (m/m) % (m/m) | HDPE (m/m) % (m/m) | PBT (m/m) % (m/m) |
|--------------|-----------|---------------------------|------------------------------|-------------------|------------------|----------------|---------|---------|--------------|---------|-------------------|--------------------|-------------------|
| | | | | | | | % (m/m) | % (V/V) | % (m/m) | % (V/V) | | | |
| Fibra 1_PCM1 | A | 45,00 | 0,60 | 0,76 | 27,00 | 20,65 | | | | | | | |
| | B | 7,00 | 1,20 | 1,31 | 8,40 | 11,00 | 48% | 62% | 52% | 38% | 29% | 19% | 52% |
| | C | 2,86 | 2,92 | 1,31 | 8,35 | 10,94 | | | | | | | |
| Fibra 2_PCM1 | A | 40,00 | 0,60 | 0,76 | 24,00 | 18,24 | | | | | | | |
| | B | 5,00 | 1,20 | 1,31 | 6,00 | 7,86 | 54% | 67% | 46% | 33% | 32% | 21% | 46% |
| | C | 2,05 | 2,92 | 1,31 | 5,99 | 7,84 | | | | | | | |
| Fibra 3_PCM2 | A | 45,00 | 0,60 | 0,66 | 27,00 | 17,74 | | | | | | | |
| | B | 7,00 | 1,20 | 1,31 | 8,40 | 11,00 | 45% | 62% | 55% | 38% | 27% | 18% | 55% |
| | C | 2,90 | 2,92 | 1,31 | 8,47 | 11,09 | | | | | | | |
| Fibra 4_PCM2 | A | 40,00 | 0,60 | 0,66 | 24,00 | 15,77 | | | | | | | |
| | B | 4,99 | 1,20 | 1,31 | 5,99 | 7,84 | 50% | 67% | 50% | 33% | 30% | 20% | 50% |
| | C | 2,00 | 2,92 | 1,31 | 5,84 | 7,65 | | | | | | | |

Anexo D – Resultados TGA

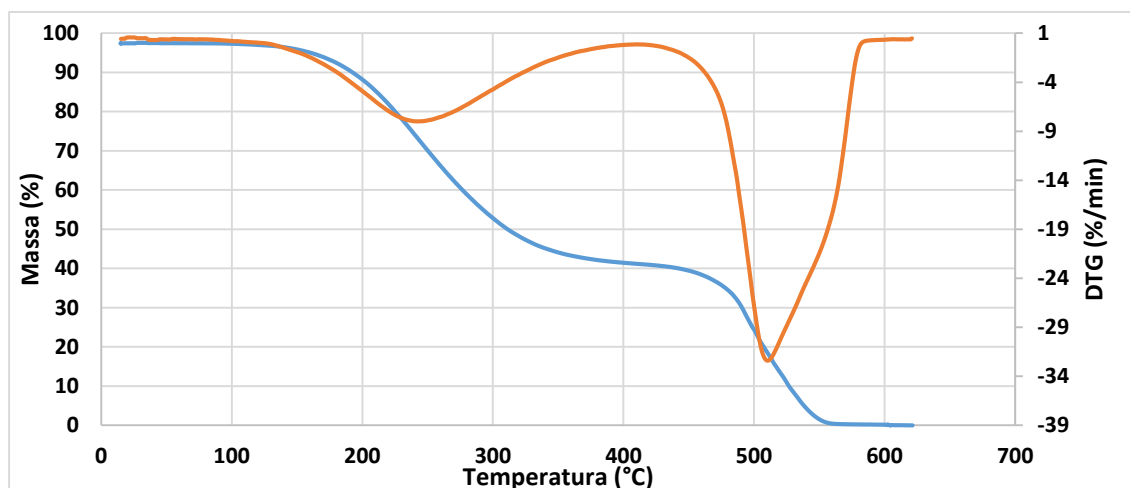


Figura D.1 - Representação gráfica do ensaio dinâmico por TGA da composição com 60% (m/m) da Parafina PCM1 e 40% (m/m) de HDPE, entre a temperatura ambiente e 900 °C, a 20 °C/min, em atmosfera de azoto. Derivada da percentagem em massa em ordem ao tempo em função da temperatura.

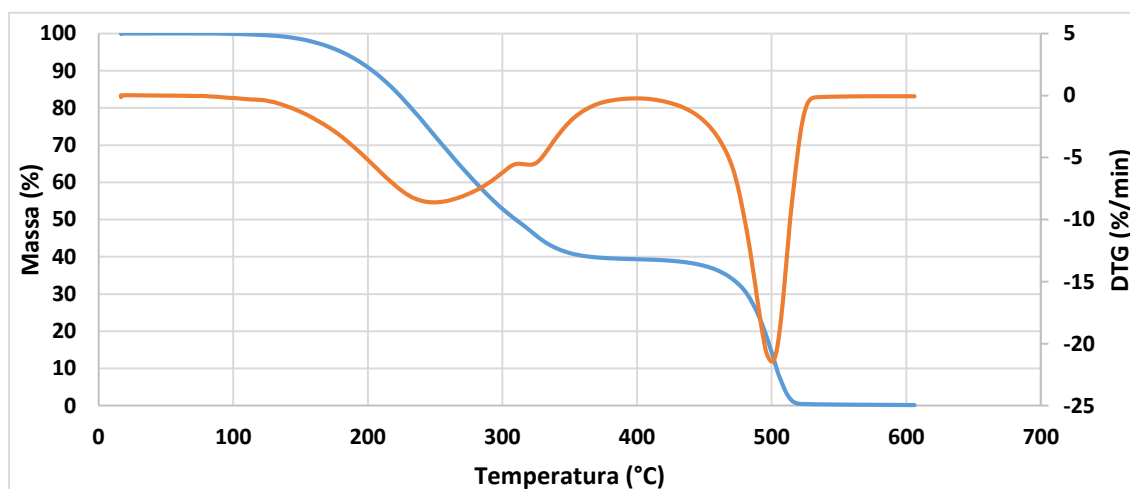


Figura D.2 - Representação gráfica do ensaio dinâmico por TGA da segunda composição com 60% (m/m) da Parafina PCM1 e 40% (m/m) de HDPE, entre a temperatura ambiente e 900 °C, a 20 °C/min, em atmosfera de azoto. Derivada da percentagem em massa em ordem ao tempo em função da temperatura.

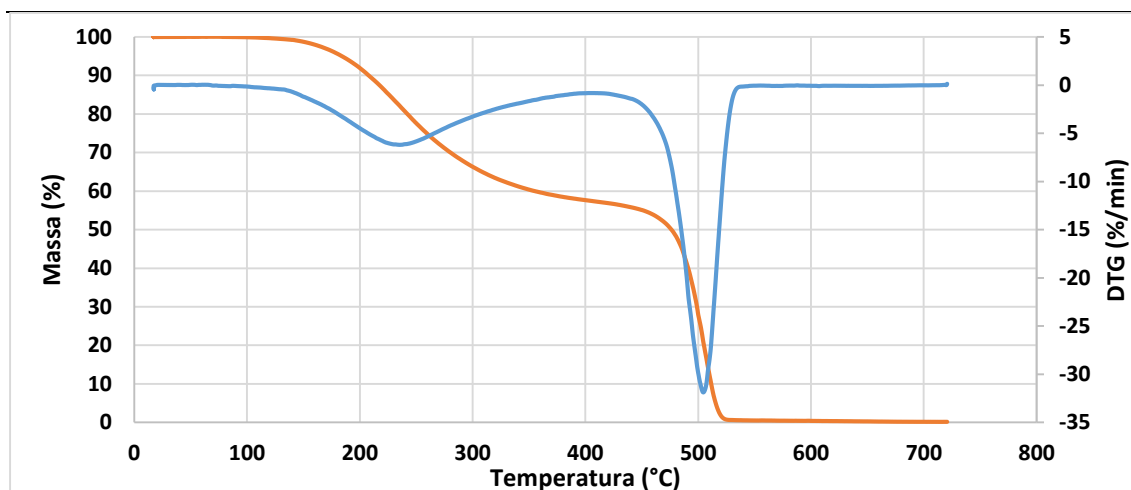


Figura D.3 - Representação gráfica do ensaio dinâmico por TGA da composição com 40% (m/m) da Parafina PCM1 e 60% (m/m) de HDPE, entre a temperatura ambiente e 900 °C, a 20 °C/min, em atmosfera de azoto. Derivada da percentagem em massa em ordem ao tempo em função da temperatura.

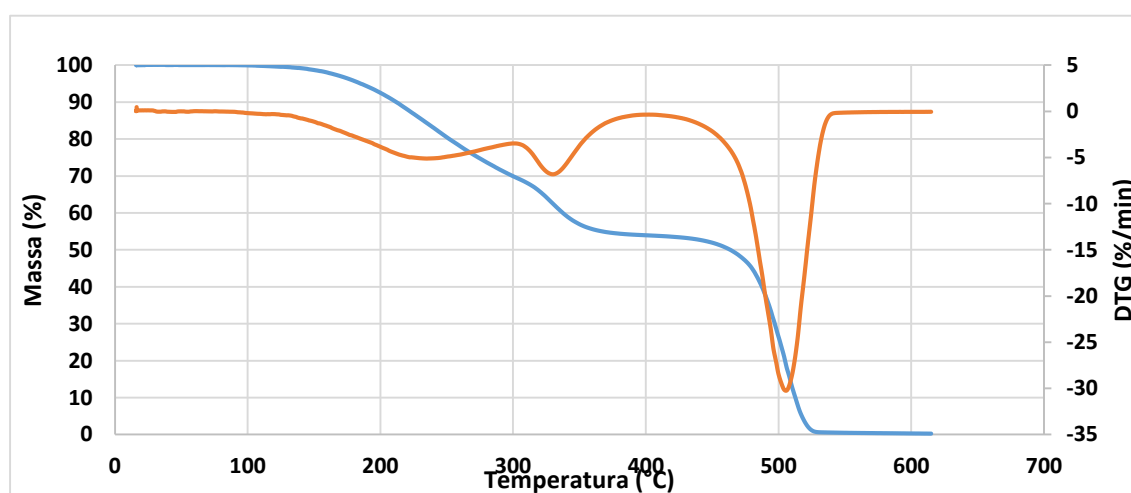


Figura D.4 - Representação gráfica do ensaio dinâmico por TGA da composição com 50% (m/m) da Parafina PCM1 e 50% (m/m) de HDPE, entre a temperatura ambiente e 900 °C, a 20 °C/min, em atmosfera de azoto. Derivada da percentagem em massa em ordem ao tempo em função da temperatura.

Anexo E – DSC

- Estudo do efeito da velocidade de varrimento nas parafinas

As parafinas foram analisadas a diferentes velocidades de varrimento, como se pode observar a laranja na Tabela E.1, na qual se constata que há um aumento da temperatura com o aumento da velocidade de varrimento, comportamento que era previsível, e quanto à entalpia de fusão também sofreu um ligeiro aumento. O ideal seria analisar todas as matérias-primas, composições e fibras a velocidades de varrimento inferiores a 10 °C/min, em particular a 2 °C/min. Contudo por questões de otimização de tempo e custos os ensaios realizaram-se a 20 °C/min, visto para o efeito de analisar e comparar os comportamentos das composições e fibras com *PCM* o importante é ter sempre a mesma velocidade de varrimento, tendo sempre em conta que os valores obtidos estão afetados de um desvio.

Tabela E.1 - Valores das temperaturas e entalpias de fusão e cristalização observados nas curvas de DSC durante o segundo aquecimento e arrefecimento efetuados às parafinas PCM1, PCM2 e PCM3, a diferentes velocidades de varrimento

| Parâmetro | | PCM1 | PCM1 | PCM1 | PCM2 | PCM2 | PCM2 | PCM3 | PCM3 | PCM3 |
|-----------------------------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|
| Velocidade de varrimento (°C/min) | | 2,00 | 10,00 | 20,00 | 2,00 | 10,00 | 20,00 | 2,00 | 10,00 | 20,00 |
| Aquecimento 1º pico | T_{eih} (°C) | - | -3 | -2 | - | - | - | - | - | - |
| | T_{ph} (°C) | - | -1 | 0 | - | - | - | - | - | - |
| | T_{efh} (°C) | - | 1 | 3 | - | - | - | - | - | - |
| | ΔH_h (kJ/kg) | - | 5,0 | 2,5 | - | - | - | - | - | - |
| Aquecimento 2º pico | T_{eih} (°C) | 17 | 14 | 12 | 30 | 29 | 30 | 33,05 | 35,62 | 37,12 |
| | T_{ph} (°C) | 22 | 24 | 27 | 30 | 34 | 37 | 37,10 | 41,02 | 43,02 |
| | T_{efh} (°C) | 24 | 26 | 32 | 31 | 37 | 44 | 38,39 | 43,91 | 16,99 |
| | ΔH_h (kJ/kg) | 107,9 | 110,0 | 113,1 | 180,0 | 223,7 | 225,8 | 155,00 | 186,90 | 204,07 |
| Aquecimento 3º pico | T_{eih} (°C) | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | T_{ph} (°C) | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | T_{efh} (°C) | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | ΔH_h (kJ/kg) | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Arrefecimento - 1º pico | T_{eic} (°C) | - | -6 | -9 | - | - | - | - | - | - |
| | T_{pc} (°C) | - | -8 | -12 | - | - | - | - | - | - |
| | T_{efc} (°C) | - | -14 | -16 | - | - | - | - | - | - |
| | ΔH_c (kJ/kg) | - | -4,2 | -2,6 | - | - | - | - | - | - |
| Arrefecimento - 2º pico | T_{eic} (°C) | 22 | 27 | 17 | 26 | 26 | 25 | 34,43 | 31,73 | 30,92 |
| | T_{pc} (°C) | 21 | 15 | 9 | 26 | 21 | 18 | 33,31 | 29,95 | 25,87 |
| | T_{efc} (°C) | 20 | 5 | -7 | 25 | 27 | 13 | 31,77 | 26,17 | 19,80 |
| | ΔH_c (kJ/kg) | -100,4 | -104,2 | -121,9 | -164,2 | -230,0 | -232,8 | -177,75 | -185,14 | -212,40 |
| Arrefecimento - 3º pico | T_{eic} (°C) | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | T_{pc} (°C) | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | T_{efc} (°C) | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | ΔH_c (kJ/kg) | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

- Resultados dos ensaios de DSC

Tabela E.2 - Valores das temperaturas e entalpias de fusão e cristalização observados nas curvas de DSC durante o segundo aquecimento e arrefecimento efetuados às composições com PCM1 analisadas

| Parâmetro | PCM1 | HDPE | 60% PCM1 | 40% PCM1 | 50% PCM1 | 60% PCM1 -1 |
|--------------------------|----------------------|--------|----------|----------|----------|-------------|
| Aquecimento 1º pico | T_{elh} (°C) | - | -3 | -4 | -3 | -3 |
| | T_{ph} (°C) | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | T_{efh} (°C) | 3 | 5 | 6 | 5 | 6 |
| Aquecimento 2º pico | ΔH_h (kJ/kg) | 2,5 | 4,3 | 4,8 | 1,3 | 1,9 |
| | T_{elh} (°C) | 12 | 21 | 20 | 24 | 20 |
| | T_{ph} (°C) | 27 | 29 | 29 | 31 | 30 |
| Aquecimento 3º pico | T_{efh} (°C) | 32 | 35 | 35 | 36 | 35 |
| | ΔH_h (kJ/kg) | 113,1 | 52,2 | 66,4 | 31,7 | 35,0 |
| | T_{elh} (°C) | - | 129 | 110 | 111 | 115 |
| Aquecimento - 1º pico | T_{ph} (°C) | - | 142 | 123 | 131 | 128 |
| | T_{efh} (°C) | - | 146 | 130 | 131 | 138 |
| | ΔH_h (kJ/kg) | - | 200,3 | 92,2 | 80,2 | 113,3 |
| Aquecimento - 2º pico | T_{elc} (°C) | -9 | - | -7 | -11 | -5 |
| | T_{pc} (°C) | -12 | - | -11 | -15 | -8 |
| | T_{etc} (°C) | -16 | - | -16 | -21 | -15 |
| Aquecimento - 3º pico | ΔH_c (kJ/kg) | -2,6 | - | -2,8 | -3,8 | -1,2 |
| | T_{elc} (°C) | 17 | - | 22 | 20 | 22 |
| | T_{pc} (°C) | 9 | - | 15 | 11 | 16 |
| Arrefecimento | T_{etc} (°C) | -7 | - | 5 | -1 | 7 |
| | ΔH_c (kJ/kg) | -121,9 | - | -55,1 | -68,3 | -31,5 |
| | T_{elc} (°C) | - | 119 | 107 | 105 | 112 |
| Arrefecimento | T_{pc} (°C) | - | 112 | 103 | 100 | 107 |
| | T_{etc} (°C) | - | 102 | 95 | 91 | 96 |
| | ΔH_c (kJ/kg) | - | -102,2 | -82,7 | -75,7 | -108,3 |

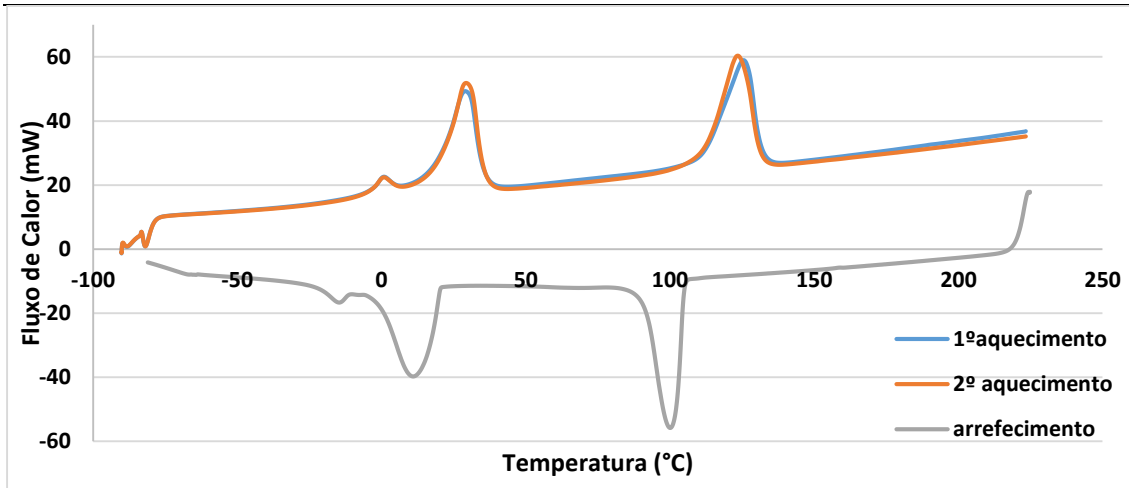


Figura E.1 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra das composições com 60% (m/m) da parafina PCM1, a uma velocidade de varrimento de 20°C/min.

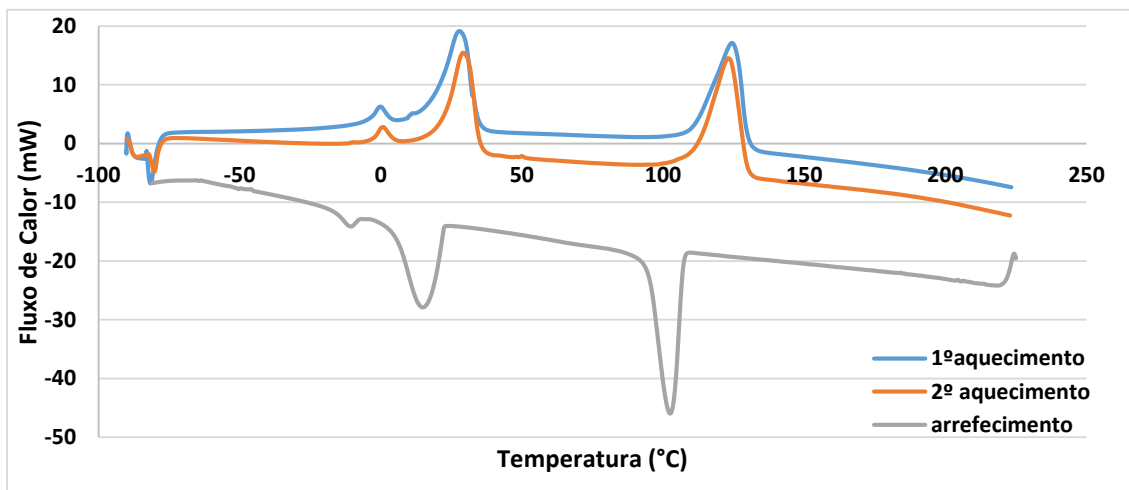


Figura E.2 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra das composições com 60% (m/m) da parafina PCM1 (repetição do ensaio), a uma velocidade de varrimento de 20°C/min.

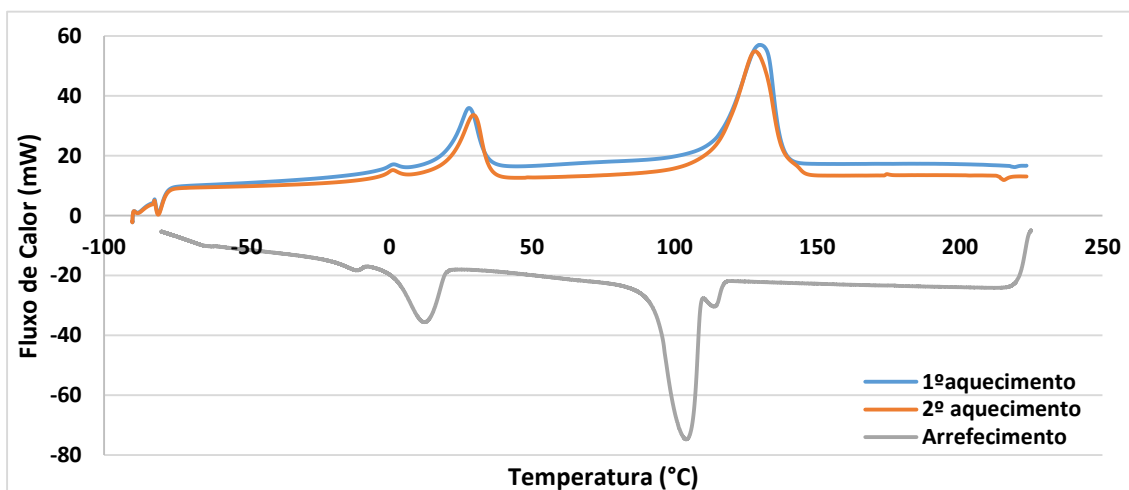


Figura E.3 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra das composições com 40% (m/m) da parafina PCM1, a uma velocidade de varrimento de 20°C/min.

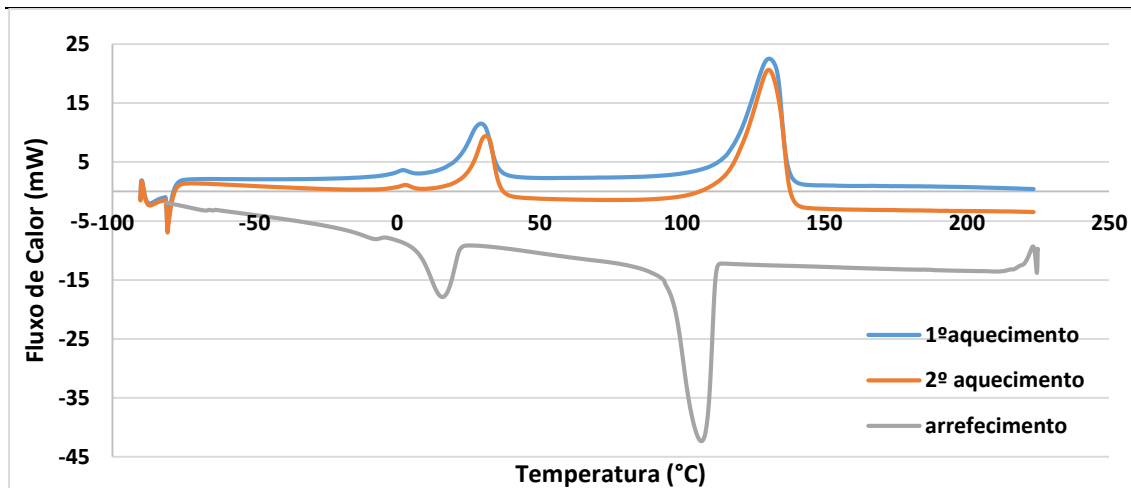


Figura E.4 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra das composições com 40% (m/m) da parafina PCM1 (repetição do ensaio), a uma velocidade de varrimento de 20°C/min.

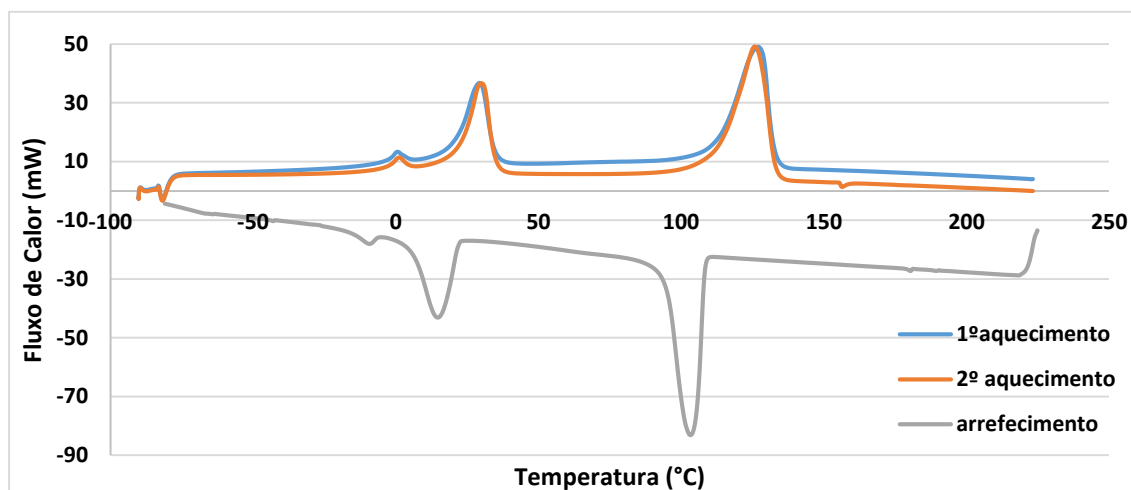


Figura E.5 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra das composições com 50% (m/m) da parafina PCM1, a uma velocidade de varrimento de 20°C/min.

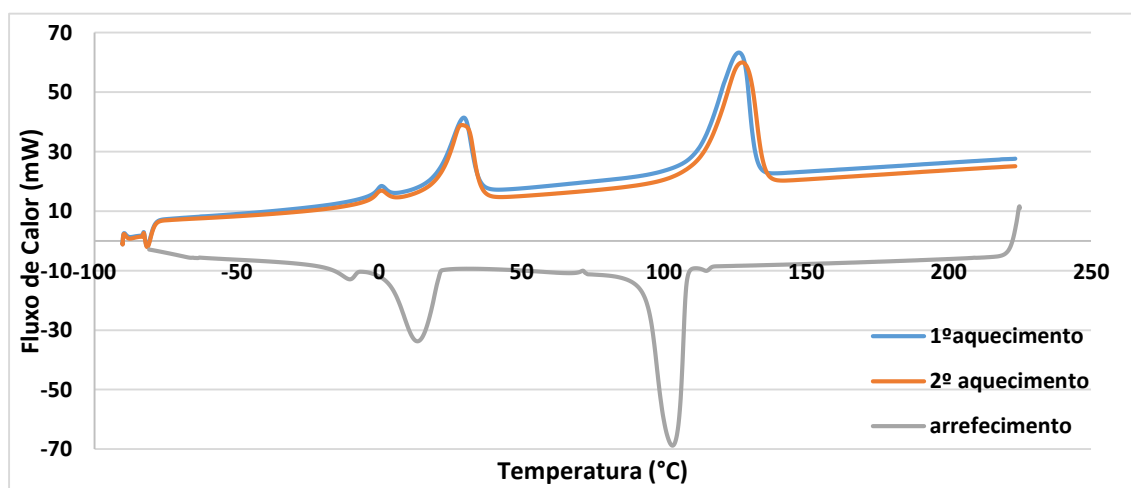


Figura E.6 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra das composições com 50% (m/m) da parafina PCM1 (repetição do ensaio), a uma velocidade de varrimento de 20°C/min.

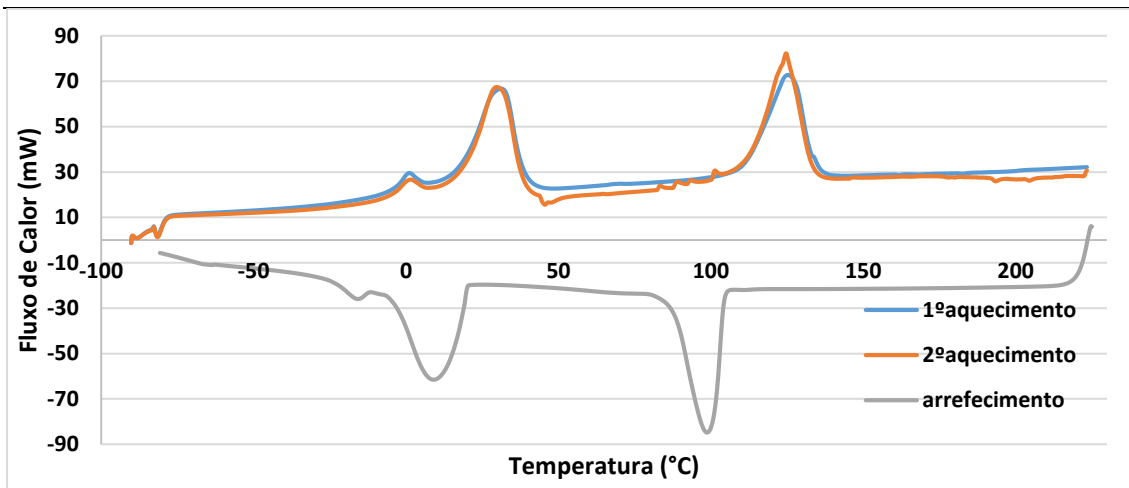


Figura E.7 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra da segunda composição com 60% (m/m) da parafina PCM1, a uma velocidade de varrimento de 20°C/min.

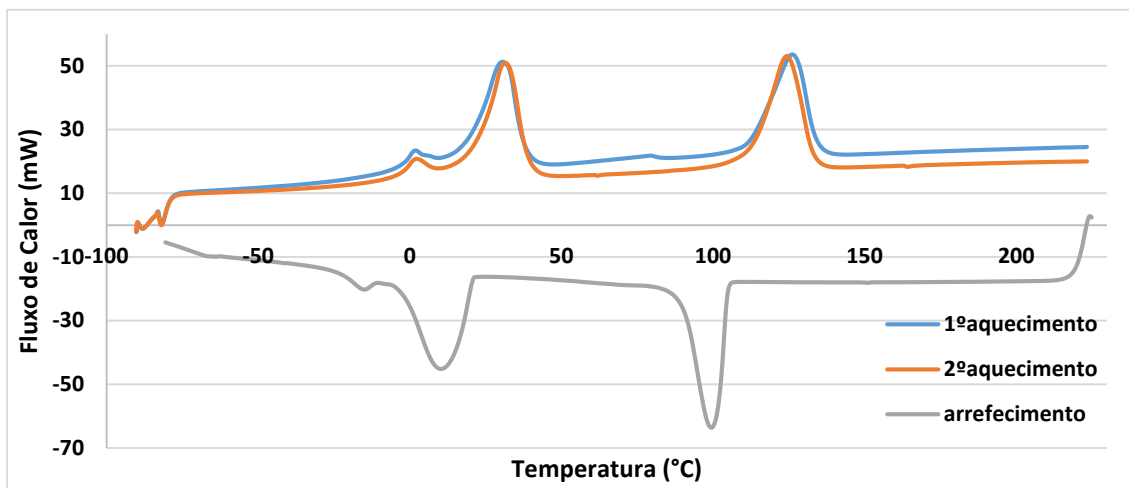


Figura E.8 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra da segunda composição com 60% (m/m) da parafina PCM1 (repetição do ensaio), a uma velocidade de varrimento de 20°C/min.

Tabela E.3- Valores das temperaturas e entalpias de fusão e cristalização observados nas curvas de DSC durante o segundo aquecimento e arrefecimento efetuados às composições com PCM2 e PCM3, a 20°C/min*

| Parâmetro | | PCM2 | HDPE | 60% PCM2 | | PCM3 | 60% PCM3 | |
|----------------------------|----------------------|--------|--------|----------|--------|--------|----------|-------|
| Aquecimento 2º pico | T_{eih} (°C) | 30 | - | 26 | 29 | 37 | 36 | 38 |
| | T_{ph} (°C) | 37 | - | 32 | 38 | 43 | 44 | 47 |
| | T_{efh} (°C) | 44 | - | 39 | 46 | 17 | 53 | 53 |
| | ΔH_h (kJ/kg) | 225,8 | - | 97,3 | 107,7 | 204,1 | 102,5 | 91,1 |
| Aquecimento 3º pico | T_{eih} (°C) | - | 129 | 110 | 112 | - | 114 | 122 |
| | T_{ph} (°C) | - | 142 | 122 | 125 | - | 126 | 129 |
| | T_{efh} (°C) | - | 146 | 128 | 133 | - | 135 | 134 |
| | ΔH_h (kJ/kg) | - | 200,3 | 90,4 | 78,9 | - | 87,9 | 97,3 |
| Arrefecimento - 2º pico | T_{eic} (°C) | 25 | - | 25 | 25 | 31 | 34 | 35 |
| | T_{pc} (°C) | 18 | - | 19 | 16 | 26 | 24 | 25 |
| | T_{efc} (°C) | 13 | - | 12 | 6 | 20 | 13 | 14 |
| | ΔH_c (kJ/kg) | -232,8 | - | -94,9 | -106,5 | -212,4 | -103,6 | -92,8 |
| Arrefecimento - 3º pico | T_{eic} (°C) | - | 119 | 107 | 106 | - | 108 | 108 |
| | T_{pc} (°C) | - | 112 | 102 | 100 | - | 101 | 102 |
| | T_{efc} (°C) | - | 102 | 94 | 91 | - | 93 | 94 |
| | ΔH_c (kJ/kg) | - | -102,2 | -85,6 | -77,1 | - | -85,7 | -83,7 |

* A tabela não possui o 1º pico, visto que nenhuma destas parafinas tem dois picos de fusão.

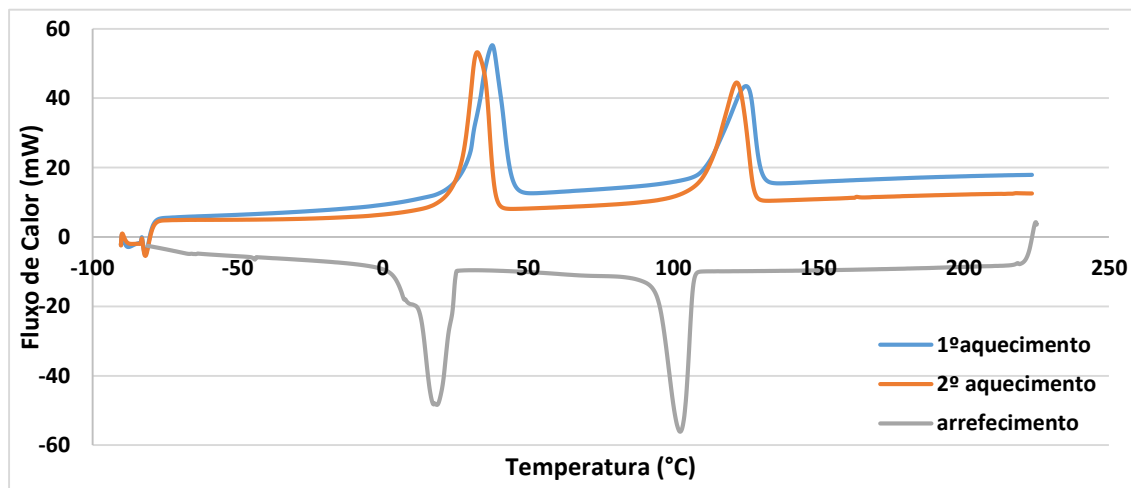


Figura E.9 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra das composições com 60% (m/m) da parafina PCM2, a uma velocidade de varrimento de 20°C/min.

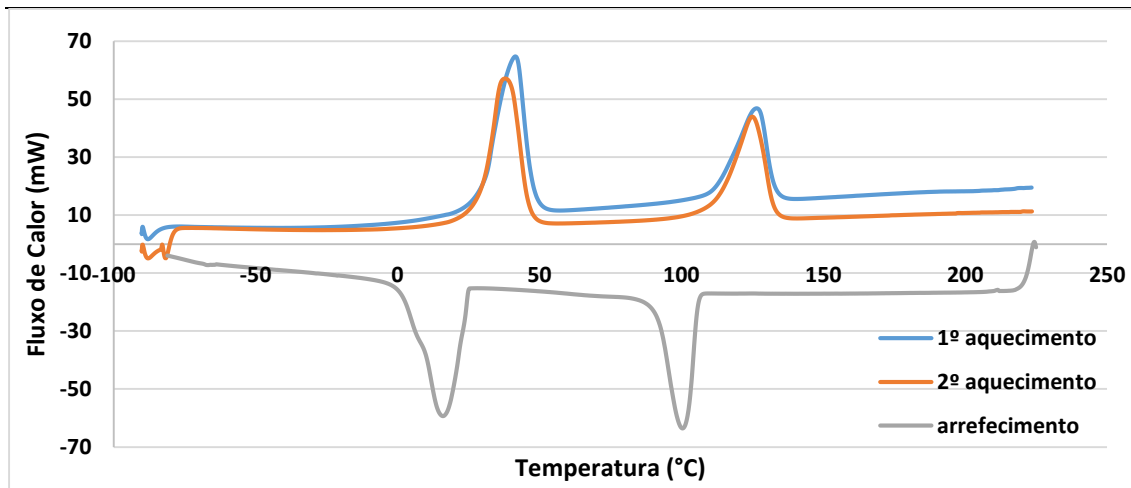


Figura E.10 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para uma amostra das composições com 60% (m/m) da parafina PCM2 (repetição do ensaio), a uma velocidade de varrimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

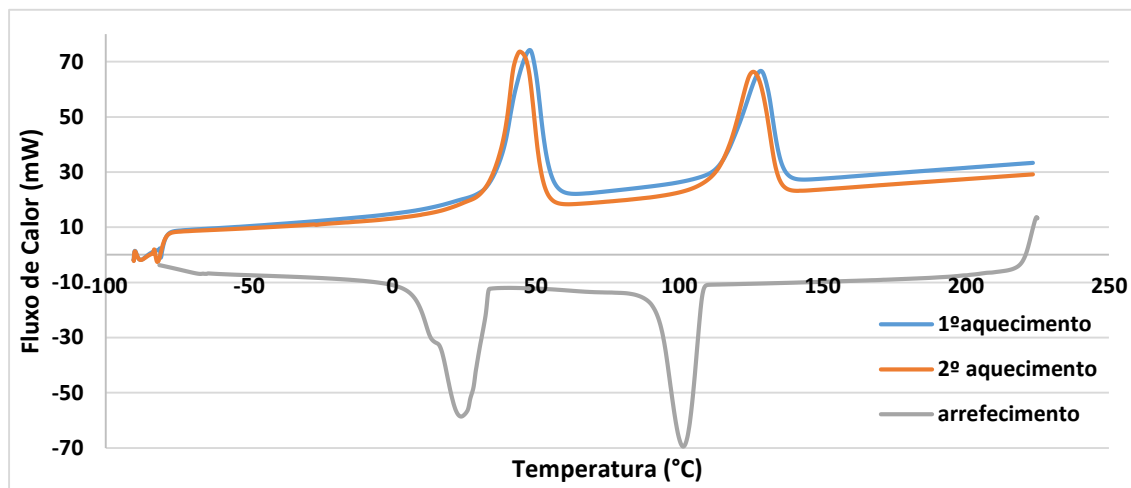


Figura E.11 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para uma amostra das composições com 60% (m/m) da parafina PCM3, a uma velocidade de varrimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

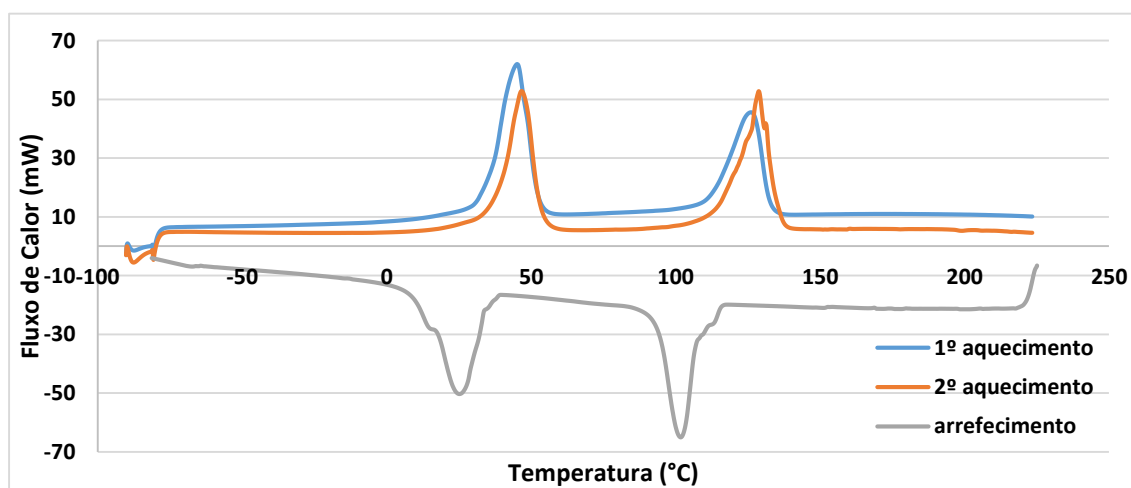


Figura E.12 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para uma amostra das composições com 60% (m/m) da parafina PCM3 (repetição do ensaio), a uma velocidade de varrimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Tabela E.4 - Valores das temperaturas de fusão e cristalização observados nas curvas de DSC durante o aquecimento e arrefecimento efetuados às fibras analisadas, a 20 °C/min

| Parâmetro | | PCM1 | PCM2 | HDPE | PBT | Fibra 1_PCM1 | | Fibra 2_PCM1 | | Fibra 3_PCM2 | | Fibra 4_PCM2 | |
|----------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|-------|--------------|-------|--------------|------|--------------|-------|--------------|-------|
| Aquecimento 1º pico | T _{eih} (°C) | -2 | - | - | - | -6 | -4 | -5 | -6 | - | - | - | - |
| | T _{ph} (°C) | 0 | - | - | - | -3 | -1 | -1 | -3 | - | - | - | - |
| | T _{efh} (°C) | 3 | - | - | - | -1 | 2 | 1 | 0 | - | - | - | - |
| | ΔH _h (kJ/kg) | 2,5 | - | - | - | 1,1 | 0,9 | 1,3 | 1,1 | - | - | - | - |
| Aquecimento 2º pico | T _{eih} (°C) | 12 | 30 | - | - | 16 | 18 | 18 | 17 | 29 | 27 | 28 | 28 |
| | T _{ph} (°C) | 27 | 37 | - | - | 24 | 27 | 26 | 25 | 33 | 32 | 33 | 32 |
| | T _{efh} (°C) | 32 | 44 | - | - | 29 | 33 | 31 | 29 | 37 | 36 | 37 | 37 |
| | ΔH _h (kJ/kg) | 113,1 | 225,8 | - | - | 21,3 | 20,7 | 19,1 | 20,4 | 30,2 | 32,1 | 38,4 | 30,4 |
| Aquecimento 3º pico | T _{eih} (°C) | - | - | 129 | - | 109 | - | 111 | - | 111 | - | 111 | - |
| | T _{ph} (°C) | - | - | 142 | - | 122 | - | 122 | - | 124 | - | 125 | - |
| | T _{efh} (°C) | - | - | 146 | - | 125 | - | 126 | - | 127 | - | 128 | - |
| | ΔH _h (kJ/kg) | - | - | 200,3 | - | 29,2 | - | 21,4 | - | 26,2 | - | 38,3 | - |
| Aquecimento 4º pico | T _{eih} (°C) | - | - | - | 225 | 220 | - | 222 | - | 221 | - | 221 | - |
| | T _{ph} (°C) | - | - | - | 231 | 225 | - | 228 | - | 227 | - | 227 | - |
| | T _{efh} (°C) | - | - | - | 239 | 229 | - | 231 | - | 230 | - | 230 | - |
| | ΔH _h (kJ/kg) | - | - | - | 33,6 | 25,4 | - | 28,3 | - | 22,0 | - | 27,6 | - |
| Arrefecimento - 1º pico | T _{eic} (°C) | -9 | - | - | - | - | -9 | - | -17 | - | - | - | - |
| | T _{pc} (°C) | -12 | - | - | - | - | -12 | - | -13 | - | - | - | - |
| | T _{efc} (°C) | -16 | - | - | - | - | -17 | - | -9 | - | - | - | - |
| | ΔH _c (kJ/kg) | -2,6 | - | - | - | - | -1,5 | - | -1,7 | - | - | - | - |
| Arrefecimento - 2º pico | T _{eic} (°C) | 17 | 13 | - | - | - | 22 | - | 10 | 24 | 25 | 25 | 26 |
| | T _{pc} (°C) | 9 | 18 | - | - | - | 17 | - | 18 | 20 | 21 | 21 | 21 |
| | T _{efc} (°C) | -7 | 25 | - | - | - | 7 | - | 21 | 14 | 15 | 16 | 15 |
| | ΔH _c (kJ/kg) | -121,9 | -232,8 | - | - | - | -24,6 | - | 23,6 | -3,9 | -37,3 | -19,9 | -36,8 |
| Arrefecimento - 3º pico | T _{eic} (°C) | - | - | 119 | - | 119 | - | 120 | - | 113 | - | 108 | - |
| | T _{pc} (°C) | - | - | 112 | - | 116 | - | 117 | - | 110 | - | 105 | - |
| | T _{efc} (°C) | - | - | 102 | - | 112 | - | 112 | - | 105 | - | 100 | - |
| | ΔH _c (kJ/kg) | - | - | -102,2 | - | -25,8 | - | -20,1 | - | -26,1 | - | -36,8 | - |
| Arrefecimento - 4º pico | T _{eic} (°C) | - | - | - | 197 | 200 | - | 201 | - | 201 | - | 201 | - |
| | T _{pc} (°C) | - | - | - | 190 | 196 | - | 196 | - | 197 | - | 197 | - |
| | T _{efc} (°C) | - | - | - | 182 | 191 | - | 190 | - | 191 | - | 192 | - |
| | ΔH _c (kJ/kg) | - | - | - | -45,7 | -22,4 | - | -24,3 | - | -19,0 | - | -24,7 | - |

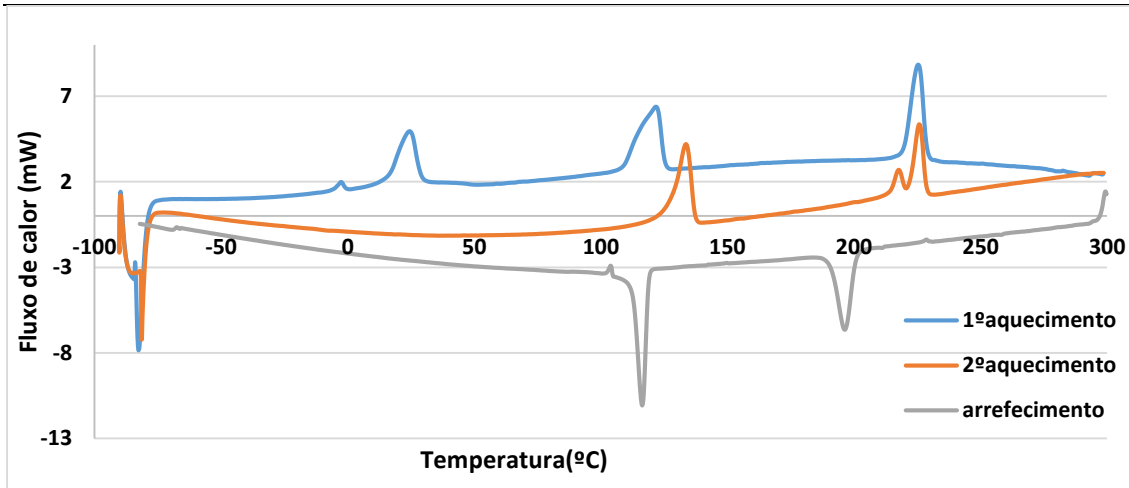


Figura E.13 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra da Fibra 1_PCM1 a uma velocidade de varrimento de 20°C/min.

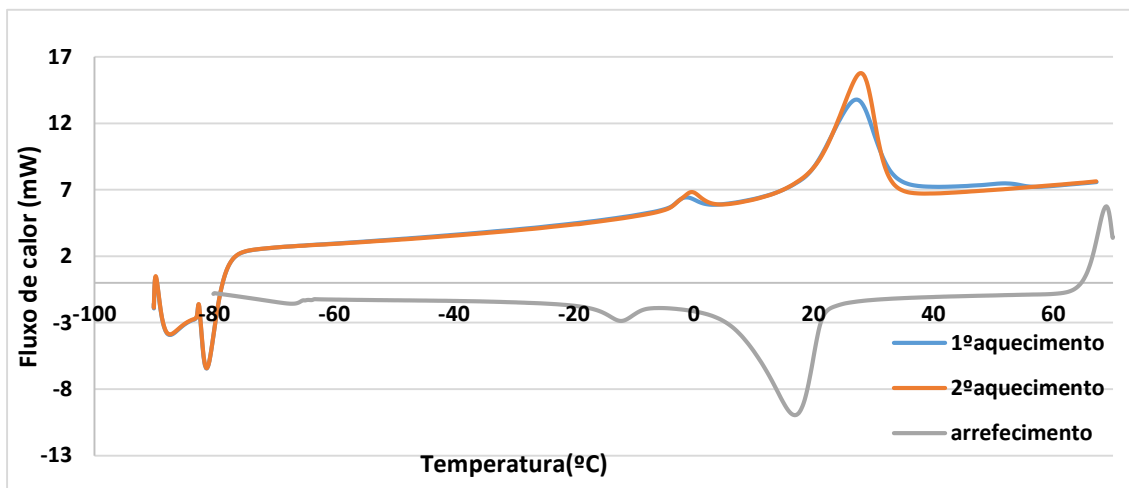


Figura E.14 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra da Fibra 1_PCM1 (repetição do ensaio), a uma velocidade de varrimento de 20°C/min.

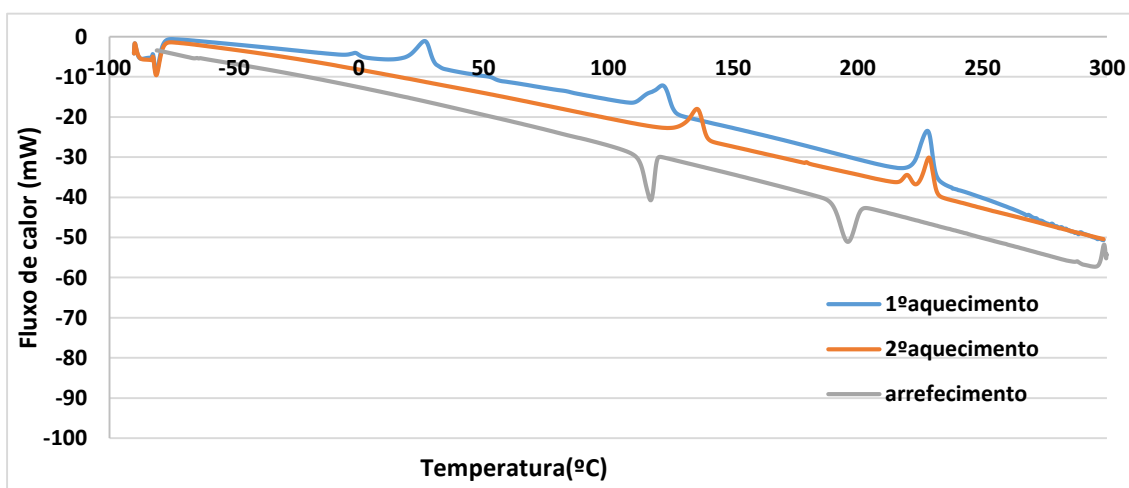


Figura E.15 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra da Fibra 2_PCM1, a uma velocidade de varrimento de 20°C/min.

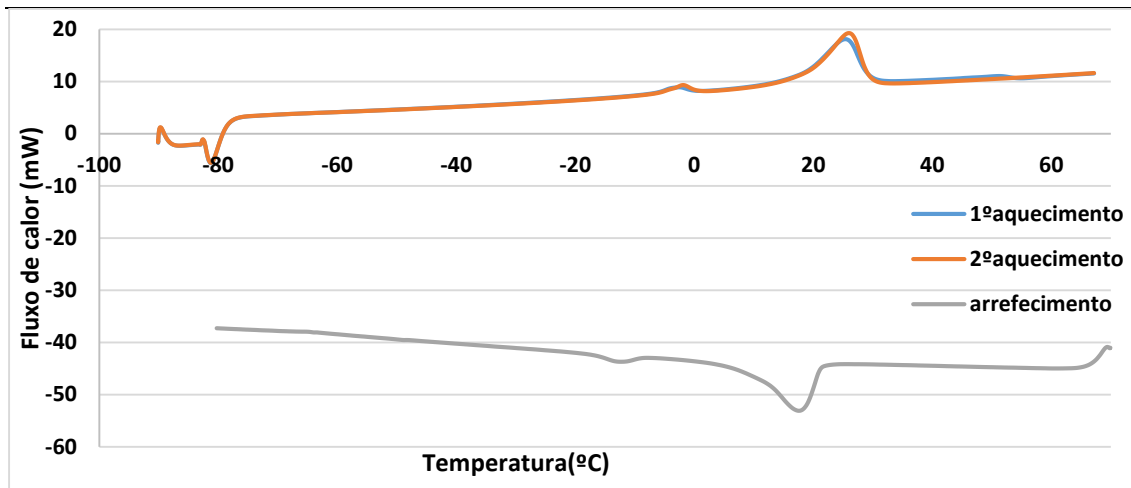


Figura E.16 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra da Fibra 2_PCM1 (repetição do ensaio), a uma velocidade de varrimento de 20°C/min.

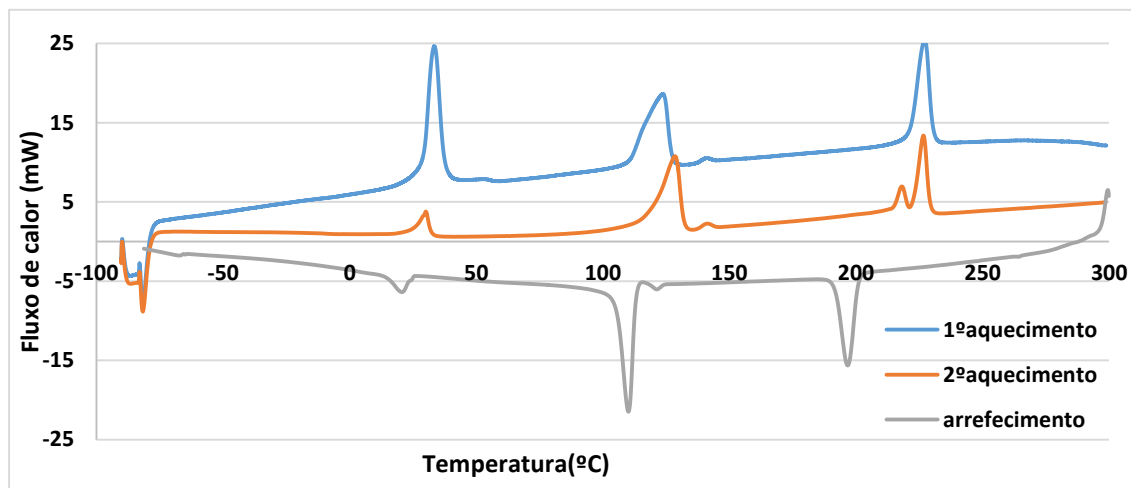


Figura E.17 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra da Fibra 3_PCM2, a uma velocidade de varrimento de 20°C/min.

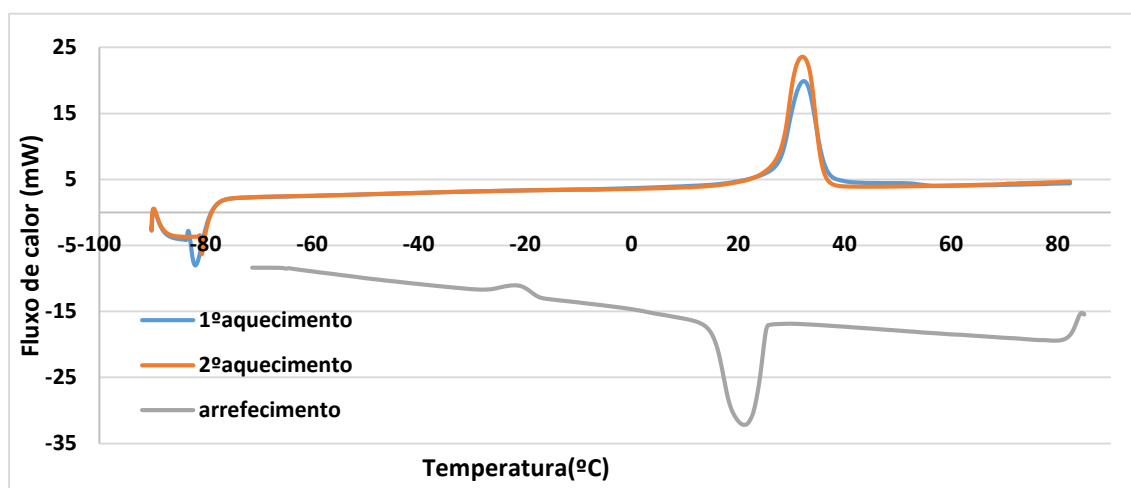


Figura E.18 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra da Fibra 3_PCM2 (repetição do ensaio), a uma velocidade de varrimento de 20°C/min.

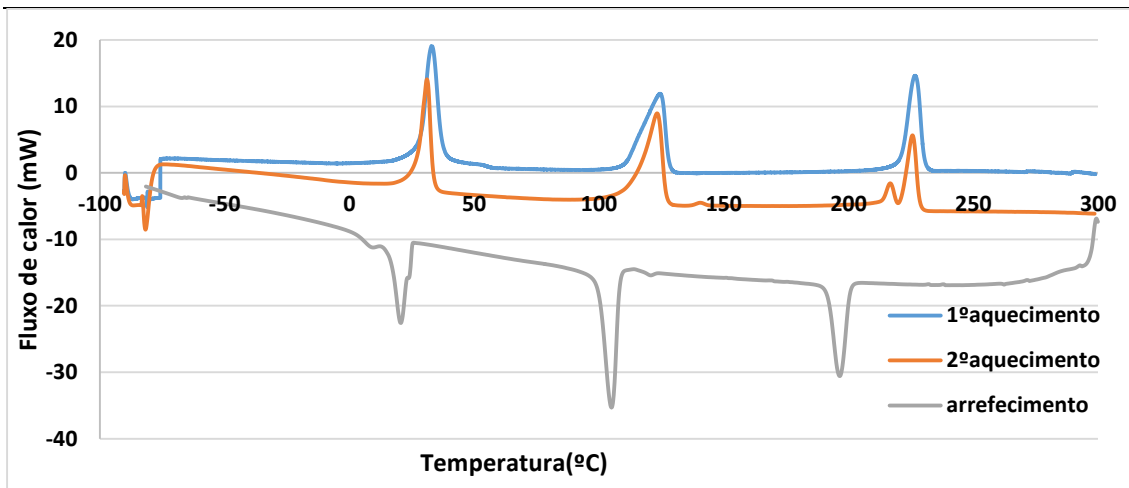


Figura E.19 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra da Fibra 4_PCM2, a uma velocidade de varrimento de 20°C/min.

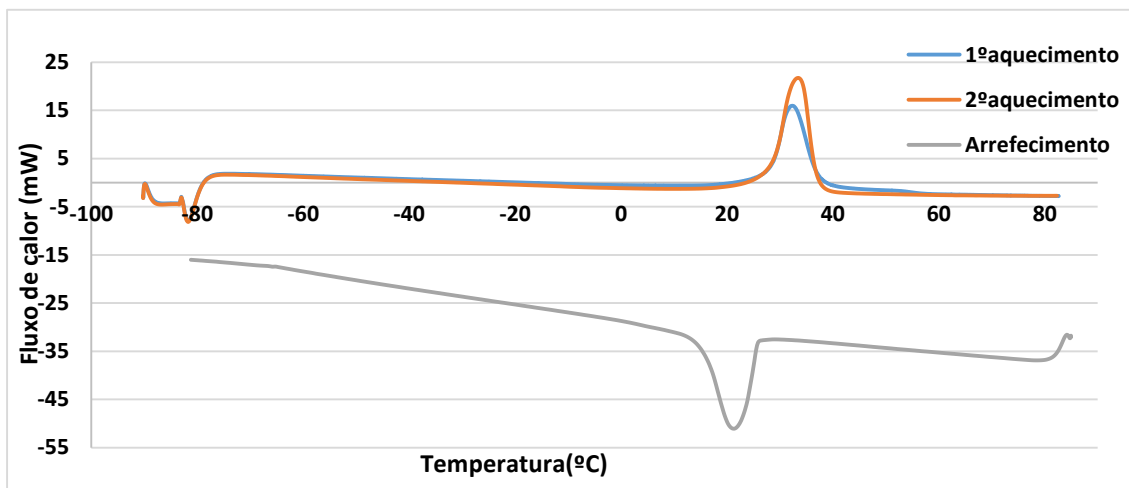


Figura E.20 - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para uma amostra da Fibra 4_PCM2 (repetição do ensaio), a uma velocidade de varrimento de 20°C/min.